

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 620**

51 Int. Cl.:

H01L 21/02 (2006.01)

H01L 21/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2013 PCT/EP2013/076158**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14095503**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2013 E 13802971 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 2936548**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de un semiconductor compuesto así como célula solar de capas delgadas**

30 Prioridad:

20.12.2012 EP 12198612

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

18.10.2018

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (100.0%)
18 avenue d'Alsace
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**JOST, STEFAN;
LECHNER, ROBERT;
DALIBOR, THOMAS y
ERAERDS, PATRICK**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 686 620 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de un semiconductor compuesto así como célula solar de capas delgadas

La invención se sitúa en el campo técnico de la fabricación de células solares de capas delgadas y se refiere a un procedimiento para la fabricación de un semiconductor compuesto de calcopirita, así como una célula solar de capas delgadas con un absorbedor hecho de un semiconductor compuesto cuaternario $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$, un semiconductor compuesto cuaternario $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ o un semiconductor compuesto pentanario $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$.

Sistemas de capas delgadas para células solares y módulos solares se conocen suficientemente y están presentes en el mercado en distintas realizaciones, según el sustrato y los materiales aplicados. Los materiales se seleccionan de modo que el espectro solar incidente se utiliza al máximo. Debido a las propiedades físicas y la manejabilidad tecnológica, los sistemas de capas delgadas con silicio amorfo, micromorfo o policristalino, telururo de cadmio (CdTe), arsenuro de galio (GaAs), selenuro de cobre-indio-galio ($\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$), sulfuro de cobre-indio-galio ($\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$), sulfuro selenuro de cobre-indio-galio ($\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$), sulfoselenuro de cobre-cinc-estaño (CZTS del grupo de la kesterita) así como semiconductores orgánicos son especialmente apropiados para las células solares. El semiconductor pentanario $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ y los semiconductores cuaternarios $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ y $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ pertenecen al grupo de semiconductores compuestos de calcopirita y se acortan con frecuencia con CIS (diselenuro o disulfuro de cobre indio) o CIGS (diselenuro de cobre indio galio, disulfuro de cobre indio galio o sulfoselenuro de cobre indio galio). S puede ser sinónimo en la abreviatura para selenio, azufre o una mezcla de ambos calcógenos.

En la literatura están descritos distintos procedimientos para la fabricación de semiconductores compuestos de calcopirita: Así, por ejemplo, covaporización de los componentes semiconductores en un sustrato se usa en un procedimiento de una etapa, según se conoce por el documento DE 10024882 A1 y el DE 102005040087 A1.

Un procedimiento alternativo para la fabricación de semiconductores compuestos de calcopirita se compone de un proceso de dos etapas. Tales procedimientos de dos etapas se conocen por ejemplo por J. Palm et al., "CIS module pilot processing applying concurrent rapid selenization and sulfurization of large area thin film precursors", Thin Solid Films 431-432, pág. 414-522 (2003). A este respecto, en primer lugar se aplica un electrodo posterior de molibdeno sobre un sustrato, por ejemplo un sustrato de vidrio. La capa de molibdeno se estructura, por ejemplo, con un láser. A continuación sobre la capa de molibdeno se depositan diferentes capas precursoras de cobre, indio y galio, por ejemplo, mediante pulverización catódica de magnetrón. Además se deposita una capa de selenio y/o una capa de azufre mediante vaporización térmica sobre la secuencia de capas. La estructura de capas así originada con las capas precursoras se trata térmicamente en un segundo proceso. Gracias al tratamiento térmico se produce la verdadera cristalización y transición de fase de las capas precursoras formando la verdadera capa de semiconductor.

Por el contrario el objetivo de la presente invención consiste en perfeccionar de manera ventajosa procedimientos conocidos en el estado de la técnica para la fabricación de semiconductores de calcopirita y células solares de capas delgadas correspondientes con semiconductores compuestos.

Éstos y otros objetivos se consiguen según la propuesta de la invención mediante un procedimiento para la fabricación de un semiconductor compuesto, mediante un semiconductor compuesto, así como una célula solar de capas delgadas con las características de las reivindicaciones coordinadas. Configuraciones ventajosas de la invención están especificadas mediante las características de las reivindicaciones dependientes.

Según la invención se muestra un procedimiento para la fabricación de un semiconductor compuesto de calcopirita, que es preferentemente parte de un procedimiento para la fabricación de una célula solar de capas delgadas o de un módulo solar de capas delgadas. Con el término "célula solar de capas delgadas" se designan aquí y en adelante sistemas fotovoltaicos de capas con espesores de sólo pocos micrómetros. Tales sistemas de capas necesitan sustratos de soporte para la facilitación de una resistencia mecánica suficiente. Sustratos de soporte conocidos para células solares de capas delgadas contienen vidrio orgánico, polímeros o aleaciones metálicas y pueden estar configuradas en función del espesor de capa y las propiedades de los materiales como placas rígidas o láminas flexibles.

El procedimiento según la invención comprende las siguientes etapas:

Una etapa para la generación al menos de una pila de capas precursoras, que se compone de una primera capa precursora, una segunda capa precursora y una tercera capa precursora en tres etapas: a este respecto en una primera etapa se fabrica la primera capa precursora mediante depósito de los metales cobre (Cu), indio (In) y galio (Ga) sobre un cuerpo. En una segunda etapa se fabrica la segunda capa precursora mediante depósito al menos de un calcógeno, seleccionado entre azufre (S) y selenio (Se), sobre la primera capa precursora. En la tercera etapa se fabrica la tercera capa precursora mediante depósito de los metales cobre (Cu), indio (In) y galio (Ga), sobre la segunda capa precursora.

Una etapa posterior para el tratamiento térmico de la al menos una pila de capas precursoras en una cámara de proceso durante un primer intervalo de tiempo, de manera que los metales de la primera capa precursora, el al

menos un calcógeno de la segunda capa precursora y los metales de la tercera capa precursora se transforma de manera reactiva formando el semiconductor compuesto pentanario $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, formando el semiconductor compuesto cuaternario $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ o formando el semiconductor compuesto cuaternario $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$. La notación " $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ " significa aquí que los calcógenos azufre (S) y selenio (Se) están contenidos en combinación en el semiconductor compuesto. Lo mismo es válido para los dos metales indio (In) y galio (Ga).

En un perfeccionamiento preferido del procedimiento según la invención, el tratamiento térmico de la al menos una pila de capas precursoras se realiza en una atmósfera de gas de proceso, que contiene al menos temporalmente al menos un calcógeno, concretamente azufre (S) y/o selenio (Se), o al menos un compuesto que contiene un calcógeno, en el que está contenido azufre y/o selenio en forma ligada. Con esta finalidad uno o varios gases de proceso, conteniendo al menos un calcógeno elemental, seleccionado entre azufre y selenio, y/o al menos un compuesto que contiene un calcógeno, en el que está contenido azufre y/o selenio en forma ligada, por ejemplo, ácido sulfhídrico (H_2S) o ácido selenhídrico (H_2Se) u otros gases que contienen azufre o selenio, se le suministran al menos temporalmente a la cámara de proceso durante el tratamiento térmico de la al menos una pila de capas precursoras.

El al menos un gas de proceso se le puede suministrar a la cámara de proceso de forma ininterrumpida durante el primer intervalo de tiempo del tratamiento térmico o sólo durante al menos de un intervalo de tiempo, que es más corto que el primer intervalo de tiempo. Por ejemplo, el al menos un gas de proceso se puede alimentar en una fase anterior y/o una posterior del tratamiento térmico en la cámara de proceso. En particular en el procedimiento según la invención es posible que el al menos un gas de proceso se suministre de modo que la composición de la atmósfera que contiene un calcógeno se modifica en la cámara de proceso durante el tratamiento térmico, a fin de influir de esta manera de forma dirigida en la composición del semiconductor compuesto generado.

Ventajosamente el cuerpo tiene una temperatura de menos de $150\text{ }^\circ\text{C}$, más preferiblemente menos de $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante el depósito de la segunda capa precursora, por lo que se puede impedir de forma fiable una reacción (parcial) involuntaria ya durante el depósito de los materiales precursores. Tanto durante el depósito de los metales cobre, indio y galio como también durante el depósito del al menos un calcógeno se pueden depositar uno o varios dopantes (por ejemplo sodio o potasio). Lo mismo es válido para el depósito de la tercera capa precursora sobre la segunda capa precursora. Adicionalmente la adición de dopante también se puede realizar como otra capa precursora.

Para influir en la calidad del cristal del semiconductor compuesto generado y en particular en el rendimiento de la célula solar de capas delgadas, puede ser ventajoso que para el depósito de la primera capa precursora se deposite varias veces sucesivamente una pila de capas de capas individuales de los metales cobre, indio y galio (en donde cada capa individual se compone de un único metal). Con esta finalidad puede ser ventajoso además que para el depósito de la segunda capa precursora se deposite varias veces sucesivamente una pila de capas de capas individuales de los calcógenos azufre y selenio (en donde cada capa individual se compone de un único calcógeno). Igualmente puede ser ventajoso con vistas a la calidad del cristal que la pila de capas precursoras se deposite varias veces sucesivamente.

Si mediante el procedimiento según la invención se deben fabricar semiconductores compuestos cuaternarios $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ o $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$, es ventajoso que la segunda capa precursora se fabrique mediante depósito de un calcógeno, seleccionado entre azufre y selenio, sobre la primera capa precursora, en donde en el al menos un gas de proceso suministrado está contenido al menos temporalmente durante el tratamiento térmico

- el mismo calcógeno, seleccionado entre azufre y selenio, que en la segunda capa precursora, y/o
- un compuesto que contiene un calcógeno, seleccionado entre un compuesto que contiene azufre y un compuesto que contiene selenio, con el mismo calcógeno que en la segunda capa precursora.

Si se debe fabricar el semiconductor compuesto pentanario $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, es ventajoso que la segunda capa precursora se fabrique mediante depósito de un calcógeno, seleccionado entre azufre y selenio, sobre la primera capa precursora, en donde en el al menos un gas de proceso suministrado está contenido al menos temporalmente durante el tratamiento térmico el respectivo otro calcógeno, seleccionado entre azufre y selenio, que en la segunda capa precursora y/o un compuesto que contiene un calcógeno, seleccionado entre un compuesto que contiene azufre y un compuesto que contiene selenio, con el respectivo otro calcógeno que en la segunda capa precursora.

Por otro lado, para la fabricación del semiconductor compuesto pentanario $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ puede ser ventajoso que la segunda capa precursora se fabrique mediante depósito de los dos calcógenos azufre y selenio sobre la primera capa precursora, en donde en el al menos un gas de proceso suministrado al menos temporalmente durante el tratamiento térmico está contenido azufre y/o selenio y/o un compuesto que contiene azufre y/o un compuesto que contiene selenio.

Gracias a la estructura de capas según la invención, durante la fabricación de los semiconductores compuestos cuaternarios $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ o $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$, o el semiconductor compuesto pentanario $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ se configura un perfil de profundidad de galio definible o definido. En particular el perfil de profundidad de galio desde una

superficie del semiconductor compuesto hacia una interfaz con el cuerpo se puede configurar de modo que el contenido de galio en la superficie del semiconductor compuesto tiene un primer valor máximo, disminuye hacia la interfaz del cuerpo hasta un valor mínimo y a continuación aumenta de nuevo, y en la interfaz del cuerpo tiene un segundo valor máximo.

5 Contenido de galio significa en el marco de la presente invención la relación atómica de galio referido al contenido sumatorio de indio y galio, es decir $Ga/(In+Ga)$.

Un contenido de galio elevado en el semiconductor compuesto de calcopirita conduce a un aumento local de la banda prohibida. Al usar el semiconductor compuesto como absorbedor de una célula solar de capas delgadas, el aumento de la banda prohibida en la interfaz con el electrodo posterior y en la superficie conduce a un aumento ventajoso de la tensión de circuito abierto.

10 Preferentemente el perfil de profundidad de galio se configura a este respecto, de modo que una modificación absoluta del contenido de galio es al menos del 10%, al menos del 20%, al menos del 30%, al menos del 40%, al menos del 50%, al menos del 60%, al menos del 70% o al menos del 80% al menos sobre una zona parcial del perfil de profundidad, es decir, sobre al menos una zona parcial del espesor de capa del semiconductor compuesto, en particular de la superficie de semiconductor hasta la interfaz del cuerpo. De forma especialmente preferible la modificación relativa del contenido de galio es al menos del 20%.

La invención muestra por consiguiente un nuevo procedimiento para la fabricación de semiconductores compuestos con un máximo doble en el contenido de galio, en donde un máximo está dispuesto en la interfaz con el cuerpo y un segundo máximo en la superficie del semiconductor, en un procedimiento de dos etapas.

20 En el procedimiento de dos etapas para la fabricación de semiconductores compuestos de calcopirita según el estado de la técnica sólo se usan dos capas precursoras. Éstas son una primera capa precursora metálica, que está dispuesta sobre el electrodo posterior y una segunda capa precursora que contiene un calcógeno, que está dispuesta sobre la primera capa precursora. Para obtener la calcogénesis deseada del semiconductor compuesto se puede usar un exceso de selenio. Esto significa que la relación atómica de calcógenos aplicados es mayor que la suma de los metales cobre, indio y galio. Además, con frecuencia se usa una caja de proceso, que limita la cámara de proceso en la pila de capas precursoras y minimiza las pérdidas de calcógeno durante el tratamiento térmico siguiente.

30 La estructura de capas según la invención, en la que el componente de calcógeno está dispuesto en la segunda capa precursora y se recubre mediante una tercera capa precursora metálica, por el contrario tiene varias ventajas técnicas de proceso: la fijación del calcógeno en el precursor metálico es especialmente efectiva, de modo que eventualmente se puede prescindir del exceso de calcógeno conocido por el estado de la técnica y/o de la reducción de la cámara de proceso mediante una caja de proceso. Alternativamente o en combinación se puede prescindir completamente o parcialmente del suministro adicional de un gas de proceso que contiene un calcógeno durante el tratamiento térmico.

35 En una forma de realización ventajosa del procedimiento según la invención, sobre la tercera capa precursora se dispone una cuarta capa precursora, que contiene al menos un calcógeno, seleccionado entre azufre y selenio. La cuarta capa precursora está configurada preferiblemente más delgada que la segunda capa precursora.

40 Esto tiene la ventaja especial de que, por ejemplo, en una segunda capa precursora de Se y una cuarta capa precursora de Se se puede controlar adecuadamente la incorporación de S a partir de un gas de proceso que contiene H_2S en el semiconductor compuesto. Además, mediante la cuarta capa precursora adicional, situada arriba se puede mejorar adicionalmente la calidad del cristal del semiconductor compuesto generado.

45 Es especialmente ventajoso que en la fabricación del semiconductor compuesto pentanario $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ mediante el al menos un gas de proceso se configure un perfil de profundidad de azufre definible o definido. En particular el perfil de profundidad de azufre desde una superficie del semiconductor compuesto hacia una interfaz con el cuerpo se puede configurar de modo que

- el contenido de azufre en la superficie de semiconductor tiene un valor máximo, disminuye hacia la interfaz del cuerpo y en la interfaz del cuerpo tiene un valor mínimo; o
- el contenido de azufre en la superficie de semiconductor tiene un valor mínimo, aumenta hacia la interfaz del cuerpo y en la interfaz del cuerpo tiene un valor máximo; o
- 50 • el contenido de azufre en la superficie de semiconductor tiene un primer valor máximo, disminuye hacia la interfaz del cuerpo hasta un valor mínimo y a continuación aumenta de nuevo, y en la interfaz del cuerpo tiene un segundo valor máximo; o
- el contenido de azufre en la superficie de semiconductor tiene un primer valor mínimo, aumenta hacia la interfaz del cuerpo hasta un valor máximo y a continuación disminuye de nuevo, y en la interfaz del cuerpo tiene un segundo valor mínimo.

El contenido de azufre significa en el marco de la presente invención la relación atómica de azufre referido al contenido sumatorio de selenio y azufre, es decir $S/(Se+S)$.

5 Preferentemente el perfil de profundidad de azufre se configura a este respecto, de modo que una modificación absoluta del contenido de azufre es al menos del 10%, al menos del 20%, al menos del 30%, al menos del 40%, al menos del 50%, al menos del 60%, al menos del 70% o al menos del 80% al menos sobre una zona parcial del perfil de profundidad, es decir, sobre al menos una zona parcial del espesor de capa del semiconductor compuesto, en particular de la superficie de semiconductor hasta la interfaz del cuerpo. De forma especialmente preferida la modificación relativa del contenido de azufre es al menos del 20%.

10 Por consiguiente mediante el procedimiento según la invención es posible influir de forma dirigida durante el tratamiento térmico en la composición del semiconductor compuesto pentanario $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ referido al contenido de azufre (referido al contenido sumatorio de selenio y azufre, es decir $S/(Se+S)$). En otras palabras, mediante un procesado térmico en una atmósfera de proceso que contiene un calcógeno, modificable temporalmente y en la concentración de azufre y/o selenio se puede influir en la composición del semiconductor y el espesor de capa y por consiguiente su banda prohibida y perfil de banda prohibida. A este respecto, en particular es
15 posible fabricar semiconductores compuestos con una composición homogénea con vistas al contenido de azufre, en los que el contenido de azufre está inalterado a lo largo del espesor de capa.

De manera especialmente ventajosa se puede fabricar un semiconductor pentanario con un perfil de profundidad de azufre definido (predeterminado) o definible (predeterminable) ($S/(Se+S)$), cuyo contenido de azufre (referido al contenido sumatorio de selenio y azufre) varía a lo largo del espesor de capa. Sin estar ligado a una teoría especial,
20 de este modo se espera un aumento del rendimiento de una célula solar de capas delgadas, cuyo absorbedor está hecho del semiconductor compuesto.

Por ejemplo se puede ajustar un perfil de profundidad de azufre con un valor máximo de la relación $S/(Se+S)$ en la superficie del absorbedor y valor decreciente de la relación $S/(Se+S)$ hacia la interfaz. La banda prohibida elevada de este modo en la superficie del absorbedor conduce a un aumento de la tensión de circuito abierto en la célula solar de capas delgadas.
25

Por otro lado se determina el valor de la corriente de cortocircuito mediante el mínimo de la banda prohibida en el interior del absorbedor. Esto se puede ajustar igualmente mediante un perfil de profundidad de azufre con un valor máximo de la relación $S/(Se+S)$ en la superficie del absorbedor y valor decreciente de la relación $S/(Se+S)$ hacia la interfaz.

30 En combinación con el perfil de profundidad de galio, el perfil de profundidad de azufre conduce a un aumento del rendimiento de la célula solar de capas delgadas.

Junto al ajuste de un perfil de profundidad de banda prohibida existe la posibilidad del aumento del rendimiento de la célula solar de capas delgadas mediante una mejora de la calidad del cristal de la capa semiconductor. Por ejemplo, a partir de las investigaciones en el sistema de material $Cu-In-Ga-Se-S$ se conoce que los distintos metales presentan una cinética de reacción diferente con los distintos calcógenos. Esto conduce a claras diferencias en la temperatura de formación de las distintas fases de metal-calcógeno y por ello puede influir negativamente en la calidad del cristal del semiconductor compuesto de $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$. En particular se puede aceptar que mediante una atmósfera de gas calcógeno modificada (composición Se/s) se puede influir en el proceso de calentamiento sobre la calcogénesis de las capas precursoras $Cu-In-Ga$. Por consiguiente se pueden compensar las diferencias en la cinética de la calcogénesis mediante una atmósfera de gas de proceso modificada temporalmente (composición Se/S). Se espera que de este modo se pueda influir positivamente en la calidad del cristal y el rendimiento.
35
40

En el procedimiento según la invención, la primera capa precursora y la tercera capa precursora se pueden configurar básicamente de modo que

- el contenido de cobre sea menor que el contenido sumatorio de indio y galio, o
- 45 • el contenido de cobre sea igual al contenido sumatorio de indio y galio, o
- el contenido de cobre sea mayor que el contenido sumatorio de indio y galio.

El contenido de cobre significa en el marco de la presente invención la relación atómica de cobre referido al contenido sumatorio de indio y galio, es decir $Cu/(In+Ga)$.

Por otro lado, la primera capa precursora se puede configurar básicamente de modo que

- 50 • el contenido de indio sea menor que el contenido de galio, o
- el contenido de indio sea igual al contenido de galio, o
- el contenido de indio sea mayor que el contenido de galio.

El contenido de indio significa en el marco de la presente invención la relación atómica de indio referido al contenido sumatorio de indio y galio, es decir $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga})$.

5 De forma especialmente ventajosa, la primera capa precursora se configura de modo que el contenido de cobre es menor que el contenido sumatorio de indio y galio y simultáneamente el contenido de galio es menor que el contenido de indio, en donde se acepta que mediante esta medida se puede conseguir una influencia favorable sobre la calidad del cristal y el rendimiento de la célula solar de capas delgadas.

10 En otra configuración ventajosa del procedimiento según la invención, para la fabricación del semiconductor compuesto pentanario $\text{C}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ se configuran las tres capas precursoras de modo que la relación atómica del contenido global de calcógeno(s) respecto al contenido global de metales es mayor o igual a 1. Gracias a esta medida también se puede conseguir una influencia favorable en la calidad del cristal y el rendimiento de la célula solar de capas delgadas.

15 La invención se extiende además sobre una célula solar de capas delgadas con un absorbedor hecho de un semiconductor compuesto cuaternario $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$, un semiconductor compuesto cuaternario $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ o un semiconductor compuesto pentanario $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ sobre un cuerpo, en donde el absorbedor desde una superficie de semiconductor hacia una interfaz del cuerpo presenta un perfil de profundidad de galio definible o definida (referido a un contenido sumatorio de galio e indio).

El semiconductor compuesto del absorbedor se fabrica ventajosamente mediante el procedimiento descrito arriba.

20 En la célula solar de capas delgadas según la invención, el perfil de profundidad de galio está configurado de modo que el contenido de galio en la superficie del absorbedor tiene un primer valor máximo, disminuye hacia la interfaz con el cuerpo y por consiguiente con el electrodo posterior hasta un valor mínimo y a continuación aumenta de nuevo, y en la interfaz tiene un segundo valor máximo.

Un contenido de galio elevado en el semiconductor compuesto de calcopirita conduce a un aumento local de la banda prohibida. El aumento de la banda prohibida en la interfaz con el electrodo posterior y en la superficie conducen en la célula solar de capas delgadas a un aumento ventajoso de la tensión de circuito abierto.

25 En un perfeccionamiento preferido del absorbedor según la invención, el perfil de profundidad de galio está configurado de modo que una modificación relativa del contenido de galio es al menos del 10%, al menos del 20%, al menos del 30%, al menos del 40%, al menos del 50%, al menos del 60%, al menos del 70% o al menos del 80% al menos sobre una zona parcial del perfil de profundidad. Las modificaciones del contenido de galio en esta zona son especialmente ventajosas para la tensión de circuito abierto y el rendimiento de la célula solar de capas delgadas.

En una configuración ventajosa de la célula sola de capas delgadas según la invención, el absorbedor está hecho de un semiconductor compuesto pentanario $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$, en donde el absorbedor desde una superficie de semiconductor hacia una interfaz del cuerpo presenta un perfil de profundidad de azufre definible o definido (referido a un contenido sumatorio de selenio y azufre) y el perfil de profundidad de azufre se configura de modo que

- 35
- el contenido de azufre en la superficie de semiconductor tiene un valor máximo, disminuye hacia la interfaz del cuerpo y en la interfaz del cuerpo tiene un valor mínimo; o
 - el contenido de azufre en la superficie de semiconductor tiene un valor mínimo, aumenta hacia la interfaz del cuerpo y en la interfaz del cuerpo tiene un valor máximo; o
- 40
- el contenido de azufre en la superficie de semiconductor tiene un primer valor máximo, disminuye hacia la interfaz del cuerpo hasta un valor mínimo y a continuación aumenta de nuevo, y en la interfaz del cuerpo tiene un segundo valor máximo; o
 - el contenido de azufre en la superficie de semiconductor tiene un primer valor mínimo, aumenta hacia la interfaz del cuerpo hasta un valor máximo y a continuación disminuye de nuevo, y en la interfaz del cuerpo tiene un segundo valor mínimo.

45 Preferentemente el perfil de profundidad de azufre está configurado de modo que una modificación relativa del contenido de azufre es al menos del 10%, al menos del 20%, al menos del 30%, al menos del 40%, al menos del 50%, al menos del 60%, al menos del 70% o al menos del 80% al menos sobre una zona parcial del perfil de profundidad, es decir, sobre al menos una zona parcial del espesor de capa del semiconductor compuesto, en particular de la superficie de semiconductor hasta la interfaz de cuerpo. De forma especialmente preferida la modificación relativa del contenido de azufre es al menos del 20%.

50

Según se ha explicado ya arriba, un contenido de galio elevado en el semiconductor compuesto de calcopirita conduce a un aumento local de la banda prohibida. Al usar el semiconductor compuesto como absorbedor de una célula solar de capas delgadas, el aumento de la banda prohibida en la interfaz con el electrodo posterior y en la superficie conduce a un aumento ventajoso de la tensión de circuito abierto. Por otro lado el valor de la corriente de

cortocircuito se determina mediante el mínimo de la banda prohibida en el interior del absorbedor. Mediante el perfil de profundidad de azufre con un mínimo en el centro del absorbedor se reduce la banda prohibida en el interior del absorbedor, por lo que se eleva la intensidad de la corriente de cortocircuito. En combinación con el perfil de profundidad de galio ajustado, un perfil de profundidad de azufre de este tipo conduce a una adaptación optimizada del desarrollo de banda hacia la superficie (y por consiguiente hacia la capa tampón) y hacia la interfaz (y por consiguiente hacia el electrodo posterior) y por consiguiente a un aumento especialmente ventajoso del rendimiento de la célula solar de capas delgadas.

Otro aspecto de la invención se extiende sobre el uso de un procedimiento descrito como arriba para la fabricación de un semiconductor compuesto de calcopirita del tipo $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ o $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ para la fabricación del absorbedor de una célula solar de capas delgadas o de un módulo solar de capas delgadas.

Se entiende que las distintas configuraciones de la invención se pueden implementar individualmente o en combinaciones cualesquiera. En particular las características mencionadas anteriormente y a explicar a continuación se pueden usar no sólo en las combinaciones especificadas, sino también en otras combinaciones o individualmente sin abandonar el marco de la presente invención.

La invención se explica ahora más en detalle mediante ejemplos de realización, en donde se hace referencia a las figuras adjuntas. Muestran en representación simplificada, no a escala:

Fig. 1 vistas en sección para la ilustración del procedimiento general para la fabricación de un semiconductor compuesto de calcopirita según la invención,

Fig. 2A vistas en sección para la ilustración del modo de proceder específico para la fabricación del semiconductor compuesto cuaternario $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$,

Fig. 2B vista en sección del semiconductor compuesto cuaternario $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ con perfil de profundidad de galio a lo largo del absorbedor,

Fig. 3A vistas en sección para la ilustración del modo de proceder específico para la fabricación del semiconductor compuesto pentanario $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$,

Fig. 3B una vista en sección del semiconductor compuesto pentanario $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ con perfil de profundidad de galio y perfil de profundidad de azufre a lo largo del absorbedor,

Fig. 3C una vista en sección de un semiconductor compuesto pentanario $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ alternativo con perfil de profundidad de galio y perfil de profundidad de azufre a lo largo del absorbedor,

Fig. 4A vistas en sección para la ilustración del modo de proceder específico para la fabricación de un semiconductor compuesto pentanario $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ alternativo,

Fig. 4B una vista en sección del semiconductor compuesto pentanario $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ con perfil de profundidad de galio y perfil de profundidad de azufre a lo largo del absorbedor,

Fig. 5A vistas en sección para la ilustración del modo de proceder específico para la fabricación de un semiconductor compuesto pentanario $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ alternativo,

Fig. 5B una vista en sección del semiconductor compuesto pentanario $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ con perfil de profundidad de galio a lo largo del absorbedor,

Fig. 6 una vista en sección de una célula solar de capas delgadas según la invención,

Fig. 7 un ejemplo de realización de las etapas del procedimiento según la invención mediante un diagrama de flujo,

Fig. 8 un diagrama del perfil de profundidad del contenido de galio e indio de un absorbedor según la invención con ejemplos de comparación.

La figura 1 muestra vistas en sección esquemáticas de un procedimiento general para la fabricación de la capa de semiconductor compuesto que absorbe la luz, denominado a continuación absorbedor 2, en una estructura de capas, designada en conjunto con el número de referencia 1, de una célula solar de capas delgadas. Se entiende que la estructura de capas 1 puede servir para la fabricación de una pluralidad de células solares de capas delgadas, que están conexionadas entre sí en serie en una disposición de gran superficie de manera integrada monolíticamente.

La estructura de capas 1 presenta aquí una configuración de sustrato, en la que sobre un sustrato (de soporte) 3 está aplicada una estructura de capas 7 que se compone de una pluralidad de capas delgadas. El sustrato 3 está hecho aquí, por ejemplo, de vidrio inorgánico, en donde igualmente se pueden usar otros materiales aislantes con resistencia suficiente, así como comportamiento inerte respecto a las etapas del proceso realizadas durante la

fabricación de la célula solar de capas delgadas. Otros ejemplos para ello son plásticos, en particular polímeros o metales, en particular aleaciones metálicas. En función del espesor de capa y las propiedades específicas de los materiales, el sustrato 3 puede estar configurado como placa rígida o lámina flexible. En el presente ejemplo, el espesor de capa del sustrato 3 es por ejemplo de 1 a 5 mm.

5 La estructura de capas 7 aplicada sobre el sustrato 3 comprende una capa de electrodo posterior 4, que está dispuesta sobre una superficie del sustrato 3 en el lado de entrada de luz y se compone, por ejemplo, de un metal opaco. La capa de electrodo posterior 4 se puede depositar, por ejemplo, mediante metalización al vacío o depósito por pulverización catódica favorecida por campo magnético (pulverización catódica) sobre el sustrato 3. La capa de electrodo posterior 4 está hecha, por ejemplo, de molibdeno (Mo), aluminio (Al), cobre (Cu), titanio (Ti) o de un sistema multicapa con un metal semejante, por ejemplo molibdeno (Mo). El espesor de capa de la capa de electrodo posterior 4 es aquí menor de 1 μm , se sitúa preferentemente en el rango de 300 nm a 600 nm y es por ejemplo aproximadamente 500 nm. La capa de electrodo posterior 4 sirve como contacto lateral posterior o electrodo posterior de la célula solar de capas delgadas. Entre el sustrato 3 y la capa de electrodo posterior 4 puede estar dispuesta una barrera alcalina, que está hecha por ejemplo de Si_3N_4 , SiON o SiCN. El electrodo posterior 4 puede ser un sistema multicapa, en el que una capa de nitruro de titanio está dispuesta entre, por ejemplo, una capa de cobre y una capa de molibdeno. Los electrodos posteriores de este tipo de sistemas multicapa se conocen por ejemplo de EP 2 369 634 A2. Esto no está representado más en detalle en la figura 1.

20 Sobre la capa de electrodo posterior 4 están dispuestas sucesivamente una primera capa precursora 5.1, una segunda capa precursora 6 y una tercera capa precursora 5.2. Las tres capas precursoras 5.1, 6, 5.2 se pueden transformar de manera reactiva mediante un tratamiento térmico indicado mediante la flecha 8 en el absorbedor 2 activo fotovoltaicamente. El espesor de capa del absorbedor 2 se sitúa por ejemplo en el rango de 0,5-5 μm y es en particular aproximadamente de 2 μm .

25 La estructura de capas 1 mostrada en la figura 1 representa un producto intermedio en la fabricación de una célula solar de capas delgadas. El procesado posterior de la estructura de capas 1 no se requiere para la comprensión de la invención, de modo que posteriormente no se entra en él más en detalle. Sólo de forma complementaria se indica que por encima del absorbedor 2 se configura una capa de electrodo frontal, que sirve como contacto de lado frontal y es transparente para la radiación en el rango espectral visible ("capa de ventana"). En general para la capa de electrodo frontal se usa un óxido metálico dotado (TCO = Transparente Conductive Oxide), por ejemplo, óxido de cinc (ZnO) dotado de aluminio (Al) conductor n, óxido de cinc (ZnO) dotado de boro (B) u óxido de cinc (ZnO) dotado de galio (Ga). Entre el absorbedor 2 y la capa de electrodo frontal se dispone en general una capa tampón, que está hecha por ejemplo de CdS, In_xS_y , $(\text{In,Ga,Al})_x(\text{S,Se})_y$, ZnS, Zn(O,S), Zn(Mg,O), eventualmente en combinación con i-ZnO intrínseco. Gracias a la capa tampón se puede conseguir una adaptación mejorada de la capa de electrodo frontal al absorbedor 2 con vistas al parámetro de red y desarrollo de banda. La capa de electrodo frontal, tampón, de absorbedor y de electrodo posterior forman conjuntamente una heterotransición, es decir, una sucesión de capas de tipos de conducción opuestos. El espesor de capa de la capa de electrodo frontal es, por ejemplo, aproximadamente de 300 nm hasta 1500 nm, el de la capa tampón por ejemplo aproximadamente 50 nm. Para la protección frente a influencias medioambientales, sobre la capa de electrodo frontal se puede aplicar una capa de plástico (lámina de encapsulado) hecha por ejemplo de poli(butirato de vinilo) (PVB), etileno-acetato de vinilo (EVA) o DNP. Además puede estar prevista una placa cobertora transparente para la luz solar que se compone, por ejemplo, de vidrio extrablancos (vidrio frontal) con bajo contenido de hierro y puede presentar un espesor de por ejemplo 1 a 4 mm.

La estructura descrita de una célula solar de capas delgadas o de un módulo solar de capas delgadas se conoce por el especialista a partir de células solares de capas delgadas disponibles en el mercado así como, por ejemplo, a partir del documento DE 19956735 B4.

45 En la configuración de sustrato mostrada en la figura 1, la capa de electrodo posterior 4 es adyacente al sustrato 3. Se entiende que la estructura de capas 1 puede disponer igualmente de una configuración de superestrato, en la que el sustrato 3 es transparente y la capa de electrodo frontal está dispuesta sobre una superficie del sustrato 3 opuesta al lado de entrada de luz.

50 Según se ha mencionado ya, la estructura de capas 1 puede servir para la fabricación de células solares de capas delgadas interconexionadas en serie de forma integrada, en donde la estructura de capas 1 se estructura de manera conocida en sí mediante distintas líneas de estructuración ("P1" para el electrodo posterior, "P2" para el contacto de electrodo frontal / electrodo posterior y "P3" para la separación del electrodo frontal). Alternativamente puede estar prevista una estructura de las células solares de capas delgadas con electrodo frontal y red.

55 El procedimiento ilustrado en la figura 1 sirve para la fabricación del absorbedor 2, que está hecho de una capa de semiconductor de capa delgada que absorbe la luz del tipo semiconductor compuesto de calcopirita. El absorbedor 2 está hecho en particular del semiconductor compuesto cuaternario $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, el semiconductor compuesto cuaternario $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ o el semiconductor compuesto pentanario $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$.

La primera capa precursora 5.1 y la tercera capa precursora 5.2 están hechas de los metales Cu, In y Ga y se depositan preferiblemente desde fuentes puramente metálicas sobre la capa de electrodo posterior 4 o un cuerpo

(multicapa) 12, que se compone del sustrato 3 y la capa de electrodo posterior 4 (así como eventualmente otras capas). Una depósito de los metales Cu, In y Ga sobre el cuerpo 12 se puede realizar en particular mediante los procedimientos mencionados a continuación, en donde se pueden suministrar opcionalmente uno o varios dopantes como Na. En este caso de manera típica se trata de procedimientos de revestimiento en vacío, en los que un material sólido a líquido se lleva a fase gaseosa mediante aportación de energía y se condensa sobre el cuerpo 12 (PVD = Physical Vapor Deposition).

Ejemplos de procedimientos de depósito típicos del metal Cu, In y Ga son:

- pulverización catódica de los elementos Cu, In, Ga de los blancos en los que estos metales están contenidos de forma elemental (blancos de elemento). Preferentemente los blancos de elemento presentan respectivamente una pureza de $\geq 4N$, más preferiblemente $\geq 5N$.
- Pulverización catódica de los elementos Cu, In, Ga de los blancos, en los que están contenidas aleaciones binarias y/o ternarias de estos metales (blancos de aleación), por ejemplo CuIn, CuGa, Caln o CuInGa y/o combinaciones de ellos. Preferentemente los blancos de aleación presentan respectivamente una pureza de $\geq 4N$, más preferiblemente $\geq 5N$. Opcionalmente se puede pulverizar adicionalmente de blancos de elemento de los elementos Cu, In, Ga, a fin de ajustar de manera deseada la composición (estequiométrica) de la primera capa precursora 5.1 o en la tercera capa precursora 5.2.
- La vaporización térmica, vaporización de haz de electrones o ablación de material por láser de los elementos Cu, In, Ga de las fuentes en las que estos metales están contenidos de forma elemental (fuentes de elemento). Preferentemente las fuentes de elemento presentan respectivamente una pureza de $\geq 4N$, más preferiblemente $\geq 5N$.
- La vaporización térmica, vaporización de haz de electrones o ablación de material por láser de los elementos Cu, In, Ga de las fuentes en las que están contenidas aleaciones binarias y/o ternarias de estos metales (fuentes de aleación), por ejemplo Cu-In, Cu-Ga, In-Ga o Cu-In-Ga y/o combinaciones de ellos. Preferentemente las fuentes de aleación presentan respectivamente una pureza de $\geq 4N$, más preferiblemente $\geq 5N$. Opcionalmente se puede depositar adicionalmente de fuentes de elemento de los elementos Cu, In, Ga, a fin de ajustar de manera deseada la composición (estequiométrica) de la primera capa precursora 5.1 o la tercera capa precursora 5.2.
- El depósito electroquímico de Cu, In y Ga, individualmente o en aleaciones o en compuestos.

Durante el depósito de los metales Cu, In, Ga mediante blancos de elemento o fuentes de elemento, la primera capa precursora 5.1 y/o la tercera capa precursora 5.2 comprende varias capas individuales metálicas, en donde cada capa individual está hecha de Cu, In o Ga. Por ejemplo, las capas individuales se pueden depositar en la sucesión de capas Cu/In/Ga, pero en donde son posibles también otras sucesiones de capas. En una configuración preferida se deposita una sucesión de capas, compuesta de capas individuales de los metales Cu, In, Ga, por ejemplo Cu/In/Ga, varias veces sucesivamente, de modo que la primera capa precursora 5.1 y/o la tercera capa precursora 5.2 se componen de una pila de n sucesiones de capas iguales o distintas (por ejemplo n x Cu/In/Ga). Preferentemente se depositan sucesivamente 2 hasta 20 sucesiones de capas (n = 2 hasta 20).

Durante el depósito de los metales Cu, In, Ga mediante blancos de aleación o fuentes de aleación, la primera capa precursora 5.1 y/o la tercera capa precursora 5.2 comprenden una o varias capas individuales metálicas, que están hechas de una aleación binaria o ternaria de los elementos Cu, In y/o Ga. Si adicionalmente se deposita de los blancos de elemento o fuentes de elemento, las capas individuales también pueden contener Cu, In y/o Ga elemental. Las capas individuales metálicas se pueden depositar en una sucesión de capas definida. En una configuración preferida se deposita varias veces sucesivamente una sucesión de capas, compuesta de capas individuales de aleaciones binarias o ternarias de los metales Cu, In y/o Ga (así como eventualmente Cu, In y/o Ga elemental), de modo que la primera capa precursora 5.1 y/o la tercera capa precursora 5.2 se componen de una pila de n sucesiones de capas iguales o distintas. Preferentemente se depositan sucesivamente 2 hasta 20 sucesiones de capas (n = 2 hasta 20).

En la estructura de capas 1 la primera capa precursora 5.1 y/o la tercera capa precursora 5.2 se pueden configurar de modo que su composición

- es pobre en cobre, lo que significa que el contenido de cobre es menor que el contenido sumatorio de In y Ga ($Cu/(In+Ga) < 1$) o alternativamente
- es estequiométrica, lo que significa que el contenido de cobre es igual al contenido sumatorio de In y Ga ($Cu/(In+Ga) = 1$) o alternativamente
- es rica en cobre, lo que significa que el contenido de cobre es mayor que el contenido sumatorio de In y Ga ($Cu/(In+Ga) > 1$).

Las tres variantes respecto al contenido de cobre pueden estar previstas en el procedimiento según la invención.

Además, en la estructura de capas 1 la primera capa precursora 5.1 y/o la tercera capa precursora 5.2 puede estar configurada de modo que su composición

- 5
- es pobre en indio, lo que significa que el contenido de indio es menor que el contenido de galio ($\text{In}/\text{Ga} < 1$) o alternativamente
 - es estequiométrica, lo que significa que el contenido de indio es igual al contenido de galio ($\text{In}/\text{Ga} = 1$) o alternativamente
 - es rica en indio, lo que significa que el contenido de indio es mayor que el contenido de galio ($\text{In}/\text{Ga} > 1$).

10 Las tres variantes respecto al contenido de indio pueden estar previstas en el procedimiento según la invención. Cada variante respecto al contenido de cobre se puede combinar con cada variante respecto al contenido de indio. Con vistas a un rendimiento especialmente bueno de la célula solar de capas delgadas es preferible según la invención que la primera capa precursora 5.1 y/o la tercera capa precursora 5.2 esté configurada de modo que su composición sea pobre en cobre ($\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) < 1$) y al mismo tiempo rica en indio ($\text{In}/\text{Ga} > 1$). Por ejemplo, el absorbedor 2 puede presentar con esta finalidad un contenido de cobre referido a los contenidos sumatorios de indio y galio de 0,8 ($\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0,8$) y un contenido de indio referido al galio de 1,22 ($\text{In}/\text{Ga} = 1,22$).

15 La segunda capa precursora 6 se deposita sobre la primera capa precursora 5.1. La segunda capa precursora 6 está hecha de al menos un calcógeno, concretamente S y/o Se. El al menos un calcógeno se deposita sin componentes metálicos. Preferentemente la temperatura del sustrato 3 durante el depósito del al menos un calcógeno es menor de 150 °C, de forma especialmente preferida menor de 100 °C, por lo que de manera ventajosa se puede impedir una reacción parcial ya iniciada de los metales de la primera capa precursora 5.1 con el al menos un calcógeno de la segunda capa precursora 6.

20 El depósito de S y/o Se se puede realizar, por ejemplo, mediante los procedimientos mencionados a continuación, en donde en todos los procedimientos se pueden suministrar opcionalmente uno o varios dopantes como Na:

- 25
- Vaporización térmica de S y/o Se (secuencial o simultánea) de una o dos fuentes de vaporización, opcionalmente con adición de dopante como Na mediante vaporización del dopante o un compuesto que contiene dopante.
 - Pulverización catódica de blancos, en los que el calcógeno correspondiente (S o Se) está contenido de forma elemental (blancos de elemento).

30 Las tres capas precursoras 5.1, 6, 5.2 forman conjuntamente una pila de capas precursoras 11. Según la invención puede ser ventajoso que la pila de capas precursoras 11 se deposite varias veces sucesivamente. Esta medida puede ser ventajosa en particular para la cristalización y/o formación de un perfil de profundidad deseado de azufre (referido a la cantidad de calcógeno total) del semiconductor compuesto pentanario $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$. Según la configuración del procedimiento según la invención puede ser preferible que las tres capas precursoras 5.1, 6, 5.2 tengan una composición tal que la relación de calcógeno(s) / metales sea mayor o igual a 1.

35 Según se indica esquemáticamente en la figura 1 mediante la flecha 8, las tres capas precursoras 5.1, 6, 5.2 se someten a un tratamiento térmico en forma de un procesado térmico rápido (en general conocido como "Rapid Thermal Processing" (RTP)), por lo que se provoca una transformación reactiva de los metales Cu, In, Ga y al menos un calcógeno S y/o Se formando el semiconductor compuesto cuaternario $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ o $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{S}_2$ o semiconductor compuesto pentanario $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$.

40 El tratamiento térmico de las tres capas precursoras 5.1, 6, 5.2 se realiza ventajosamente al menos temporalmente en una atmósfera que contiene un calcógeno dentro de una cámara de proceso 13 que contiene la estructura de capas 1, en donde en función del semiconductor compuesto a generar se suministran uno o varios gases de proceso (azufre y/o selenio y/o ácido sulfhídrico (H_2S) y/o ácido selenhídrico (H_2Se) o combinaciones de ellos) de manera controlada a la cámara de proceso 13. Cada gas de proceso se suministra durante al menos un intervalo de tiempo (predeterminado) en el tratamiento térmico, en donde el intervalo de tiempo es más corto que el lapso de tiempo de todo el tratamiento térmico o se corresponde con el lapso de tiempo de todo el tratamiento térmico. La cantidad suministrada por unidad de tiempo de cada gas de proceso puede ser inalterada o variar durante la adición. En particular la composición de la atmósfera que contiene un calcógeno puede ser inalterada o variar durante el tratamiento térmico.

50 El tratamiento térmico requiere:

- tasas de calentamiento rápido en el rango de algunos K/s,
- temperaturas máximas por encima de 400 °C, preferiblemente por encima de 500 °C,

- elevada homogeneidad de temperatura sobre la superficie de sustrato (lateral) y espesor de capa.
- aseguramiento de una presión parcial suficientemente elevada, controlable y reproducible del al menos un calcógeno (Se y/o S) durante el procesado térmico (prevención de pérdidas de Se y/o S),
- opcionalmente un suministro de gas de proceso controlado, de por ejemplo. H₂, N₂, AR, gas de S, gas de Se, H₂S, H₂Se y combinaciones de ellos, con perfiles de gas - temperatura - tiempo apropiados.

5 El tratamiento térmico de las tres capas precursoras 5.1, 6, 5.2 se puede realizar, por ejemplo, usando una caja de proceso que recibe la estructura de capas 1, en un túnel o dentro de una campana de proceso que rodea la estructura de capas 1. Para la realización del tratamiento térmico se pueden disponer unas junto a otras o unas sobre otras una o varias estructuras de capas 1 con sustratos paralelos 3 (sustratos duales o proceso multinivel), según se conoce por el documento EP 2360720 A1, EP 2360721 A1, EP 2368860 A1 y WO 2012/025607 A1

Para una fabricación del semiconductor compuesto pentanario Cu(In,Ga)(S,Se)₂, el tratamiento térmico de las capas precursoras 5.1, 6, 5.2 se realizan preferentemente usando un perfil controlado de temperatura - gas de proceso, de modo que la relación S/(Se+S), es decir, el contenido de azufre referido a los contenidos sumatorios de S y Se, presenta un perfil de profundidad definido en el absorbedor 2.

15 Como "perfil de profundidad (de azufre)" se designa el contenido de azufre o desarrollo del valor del cociente S/(Se+S) en el absorbedor 2 a lo largo de una dimensión lineal del absorbedor 2, partiendo de una superficie 9 del absorbedor 2 opuesta al sustrato 3 hacia una interfaz 10 dirigida hacia el sustrato 3 en una dirección perpendicularmente a la secuencia de pilas de la estructura de capas 7 o en la dirección del espesor de capa.

20 Según una primera variante, el tratamiento térmico (procesamiento RTP) se realiza de modo que el perfil de profundidad de azufre tiene un desarrollo decreciente a lo largo del espesor de capa, es decir, el valor de la relación S/(Se+S) es máximo en la superficie 9 y disminuye desde la superficie 9 hacia la interfaz 10, de modo que el valor de la relación S/(Se+S) es mínimo en la interfaz 10.

25 Según una segunda variante, el tratamiento térmico (procesamiento RTP) se realiza de modo que el perfil de profundidad de azufre tiene un desarrollo creciente a lo largo del espesor de capa, es decir, el valor de la relación S/(Se+S) es mínimo en la superficie 9 y aumenta desde la superficie 9 hacia la interfaz 10, de modo que el valor de la relación S/(Se+S) es máximo en la interfaz 10.

30 Según una primera variante, el tratamiento térmico (procesamiento RTP) se realiza de modo que el perfil de profundidad de azufre tiene en primer lugar un desarrollo decreciente a lo largo del espesor de capa y a continuación tiene un desarrollo creciente. Es decir, el valor de la relación S/(Se+S) tiene un primer valor máximo en la superficie 9, disminuye en primer lugar desde la superficie 9 hacia la interfaz 10 y entre la superficie e interfaz 9, 10 adopta un (único) valor mínimo, y a continuación aumenta de nuevo, de modo que el valor de la relación S/(Se+S) adopta un segundo valor máximo en la interfaz 10, en donde el segundo valor máximo puede ser igual al primer valor máximo, pero en general es distinto.

35 Según una cuarta variante, el tratamiento térmico (procesado RTP) se realiza de modo que el perfil de profundidad de azufre tiene en primer lugar un desarrollo creciente a lo largo del espesor de capa y a continuación un desarrollo decreciente, es decir, el valor de la relación S/(Se+S) tiene un primer valor mínimo en la superficie 9, aumenta en primer lugar desde la superficie 9 hacia la interfaz 10 y entre la superficie e interfaz 9, 10 adopta un (único) valor máximo, y disminuye a continuación de nuevo, de modo que el valor de la relación S/(Se+S) adopta un segundo valor mínimo en la interfaz 10, en donde el segundo valor mínimo puede ser igual al primer valor mínimo, pero en general es distinto.

40 En el procedimiento según la invención es posible opcionalmente un grabado, por ejemplo con KCN, para retirar en particular en el procesado rico en cobre (Cu/(In+Ga) > 1) selenuro de cobre y/o sulfuro de cobre.

45 A continuación en referencia a la figura 2 a figura 5 se especifican distintos modos de proceder para la fabricación de un absorbedor 2 hecho de un semiconductor compuesto pentanario Cu(In,Ga)(S,Se)₂ o de un semiconductor compuesto cuaternario Cu(In,Ga)Se₂ o Cu(In,Ga)S₂ en la estructura de capas 1 de la figura 1.

Ejemplo de realización 1

En la figura 2A se ilustra un primer modo de proceder para la fabricación del absorbedor 2 hecho del semiconductor compuesto cuaternario Cu(In,Ga)Se₂.

50 En primer lugar la primera capa precursora 5.1 se deposita sobre la capa de electrodo posterior 4, por ejemplo, mediante pulverización catódica de los elementos Cu, In, Ga de tres blancos de elemento. A continuación la segunda capa precursora 6 hecha del calcógeno selenio se deposita sobre la primera capa precursora 5.1, lo que se puede realizar por ejemplo mediante vaporización térmica (PVD). A continuación la tercera capa precursora 5.2 se deposita mediante pulverización catódica de los elementos Cu, In, Ga sobre la segunda capa precursora 6. El depósito de la tercera capa precursora 5.2 se corresponde por ejemplo con el depósito de la primera capa

precursora 5.1. En este ejemplo de realización la primera capa precursora 5.1 y la tercera capa precursora 5.2 son idénticas en la estructura y contenido de Cu, In y Ga, de modo que la primera capa precursora 5.1 y la tercera capa precursora 5.3 presentan cantidades iguales de Cu, In y Ga.

5 La estructura de capas 7 comprende por tanto los elementos precursores o fases precursoras Cu-In-Ga/Se/Cu-In-Ga, designado a continuación como "precursor Cu-In-Ga/Se/Cu-In-Ga".

10 A continuación el precursor Cu-In-Ga/Se/Cu-In-Ga se somete a un procesamiento térmico rápido (procesado RTP). El procesamiento se puede realizar suministrando gas de Se y/o gas de H₂Se a la cámara de proceso 13 que contiene la estructura de capas 1. La temperatura en el tratamiento térmico es preferentemente mayor de 400 °C, en particular preferiblemente mayor de 500 °C. Mediante el tratamiento térmico se provoca una transformación reactiva del precursor Cu-In-Ga/Se/Cu-In-Ga formando el semiconductor compuesto cuaternario Cu(In,Ga)Se₂, que configura el absorbedor 2.

15 En la figura 2B a la izquierda está representada la estructura de capas 1 con absorbedor 2 y a la derecha el perfil de profundidad de galio en el absorbedor 2 referido al contenido sumatorio de galio e indio a lo largo de la dirección z perpendicularmente a la secuencia de pilas de la estructura de capas 7. El perfil de temperatura de galio desde la superficie 9 del absorbedor 2 hacia la interfaz 10 con el cuerpo 12 está configurado de modo que el contenido de galio en la superficie del absorbedor 9 tiene un primer valor máximo, disminuye hacia la interfaz del cuerpo 10 hasta un valor mínimo y a continuación aumenta de nuevo, y en la interfaz del cuerpo 10 tiene un segundo valor máximo.

20 Esto se puede aclarar en un modelo sencillo porque el frontal de selenización migra respectivamente de la segunda capa precursora 6 que contiene selenio a la primera capa precursora 5.1 y por consiguiente en la dirección de la interfaz del cuerpo 10 así como a la tercera capa precursora 5.2 y por consiguiente en la dirección de la superficie 9 del absorbedor 2. Esto conduce a un enriquecimiento de galio en la interfaz del cuerpo 10 hacia el electrodo posterior 4 y por consiguiente un campo de superficie posterior (Back-Surface-Field) en la célula solar. Back-Surface-Field designa aquí el aumento de la banda de conducción en la dirección de la interfaz 10 (contacto posterior), provocado por la cantidad de Ga elevada en el semiconductor compuesto. Además, el enriquecimiento de galio en la superficie 9 del absorbedor 2 hacia el contacto frontal posterior conduce a un ensanchamiento de la banda prohibida en esta zona. Ambas cosas conducen a una elevación ventajosa de la tensión de circuito abierto y a una reducción del coeficiente de temperatura de la célula solar.

Ejemplo de realización 2

30 En la figura 3A se ilustra un método para la fabricación de un absorbedor 2 hecho de un semiconductor compuesto pentanario Cu(In,Ga)(S,Se)₂. Para evitar repeticiones innecesarias, sólo se explican las diferencias respecto al ejemplo de realización 1 y por lo demás se hace referencia a las realizaciones hechas allí. La estructura de la estructura de capas 1 y del precursor Cu-In-Ga/Se/Cu-In-Ga se corresponde con aquella del ejemplo de realización 1.

35 A continuación el precursor Cu-In-Ga/Se/Cu-In-Ga se somete a un procesamiento térmico rápido (procesado RTP) en una atmósfera que contiene azufre. Con esta finalidad se suministra gas de S y/o gas de H₂S a la cámara de proceso 13 que contiene la estructura de capas 1. La temperatura en el tratamiento térmico es preferentemente mayor de 400 °C, en particular preferiblemente mayor de 500 °C. Mediante el tratamiento térmico se provoca una transformación reactiva del precursor Cu-In-Ga/Se/Cu-In-Ga formando el semiconductor compuesto pentanario Cu(In,Ga)(S,Se)₂, que configura el absorbedor 2.

40 En la figura 3B a la izquierda está representada la estructura de capas 1 con el absorbedor terminado 2 y en el centro el perfil de temperatura de galio en el absorbedor 2 referido al contenido sumatorio de galio e indio a lo largo de la dirección z. El perfil de temperatura de galio desde la superficie 9 del absorbedor 2 hacia la interfaz 10 con el cuerpo 12 está configurado de modo que el contenido de galio en la superficie del absorbedor 9 tiene un primer valor máximo, disminuye hacia la interfaz del cuerpo 10 hasta un valor mínimo y a continuación aumenta de nuevo, y en la interfaz del cuerpo 10 tiene un segundo valor máximo. Gracias al perfil de banda prohibida generado del absorbedor 4 se puede conseguir una mejora del rendimiento de la célula solar de capas delgadas.

45 El procesamiento del precursor Cu-In-Ga/Se/Cu-In-Ga que contiene selenio en la atmósfera que contiene azufre posibilita un proceso de intercambio de selenio y azufre entre la segunda capa precursora 6 y la atmósfera de proceso. De este modo se puede influir de forma dirigida en el contenido de azufre y por consiguiente la banda prohibida del semiconductor compuesto de Cu(In,Ga)(S,Se)₂ formado durante el proceso de formación de capas, adicionalmente al perfil de profundidad de galio. En este sentido mediante una variación dependiente del tiempo y/o de la concentración del contenido de azufre en la atmósfera de gas de reacción durante el procesamiento térmico se puede generar de manera sencilla un perfil de concentración de azufre definido (perfil de profundidad) a lo largo del espesor de capa z el semiconductor compuesto Cu(In,Ga)(S,Se)₂ formado. Gracias al perfil de banda prohibida
55 generado del absorbedor 4 se puede conseguir una mejora adicional del rendimiento de la célula solar de capas delgadas.

Por ejemplo, en una configuración especial del procedimiento se puede suministrar en una primera fase (anterior) un gas de proceso inerte (p. ej. nitrógeno (N₂) o argón (Ar)) y en la segunda fase de proceso (posterior) como gas de

proceso gas de S y/o gas de H₂S (u otro gas que contiene S). Por ejemplo, no obstante no obligatorio, el gas de S y/o gas de H₂S se podría suministrar sólo en una segunda mitad del intervalo de tiempo del tratamiento térmico, en donde el intervalo de tiempo del envío puede durar hasta el final del tratamiento térmico o terminar ya antes. Mediante el suministro del gas de H₂S y/o gas de S se genera un perfil de azufre mediante incorporación de S y procesos de difusión siguientes, de modo que la relación S/(Se+S) es máxima en la superficie 9 y disminuye hacia la interfaz 10.

En la figura 3B a la derecha está representado el perfil de profundidad de azufre en el absorbedor 2 referido al contenido sumatorio de azufre y selenio a lo largo de la dirección z.

Alternativamente sería posible que el gas de S y/o gas de H₂S se suministrase durante una primera fase (anterior) (por ejemplo, no obstante no obligatorio, durante la primera mitad del intervalo de tiempo) al tratamiento térmico y eventualmente en una segunda fase (posterior) un gas inerte, a fin de influir en el perfil de profundidad de azufre de manera dirigida. Por ejemplo, podrían estar interrumpidos dos intervalos de tiempo, en los que se suministra gas de S y/o gas de H₂S, por un intervalo de tiempo en el que sólo se suministra gas inerte. Pero también sería concebible que el gas de S y/o gas de H₂S se suministrase durante el tratamiento térmico completo.

15 Ejemplo de realización 2A

En una variante del ejemplo de realización 2, en una primera fase (anterior) se suministra el gas de S y/o gas de H₂S, en una segunda fase (posterior) del tratamiento térmico el gas inerte y en una tercera fase (todavía posterior) de nuevo el gas de S y/o el gas de H₂S, a fin de influir de forma dirigida en el perfil de profundidad de azufre.

En la figura 3C a la derecha está representado el perfil de profundidad de azufre resultante en el absorbedor 2 referido al contenido sumatorio de azufre y selenio a lo largo de la dirección z. El perfil de profundidad de azufre muestra un máximo en el lado superior 9 y la interfaz 10 del absorbedor 2.

La banda prohibida elevada mediante el enriquecimiento de galio en la superficie 9 y la interfaz 10 conduce en la célula solar de capas delgadas (20) a un aumento de la tensión de circuito abierto y del rendimiento. Por otro lado el valor de la corriente de cortocircuito se determina mediante el mínimo de la banda prohibida en el interior del absorbedor 2. En combinación la estructura de máximo doble del contenido de galio y del contenido de azufre conduce de manera ventajosa a un aumento del rendimiento de la célula solar de capas delgadas.

Ejemplo de realización 3

En la figura 4a se ilustra otro método para la fabricación del absorbedor 2 hecho de un semiconductor compuesto pentanario Cu(In,Ga)(S,Se)₂. Para evitar repeticiones innecesarias, sólo se explican las diferencias respecto al ejemplo de realización 2 y por lo demás se hace referencia a las realizaciones hechas allí.

Por ello en lugar del depósito de Se para la fabricación de la segunda capa precursora 6 está prevista una depósito del calcógeno S, de modo que la estructura de capas 7 comprende los elementos precursores Cu-In-Ga/S/Cu-In-Ga (precursor Cu-In-Ga/S/Cu-In-Ga). El precursor Cu-In-Ga/S/Cu-In-Ga se somete a un procesado térmico rápido en una atmósfera que contiene Se. Con esta finalidad se suministra gas de Se y/o gas de H₂Se a la cámara de proceso 13 que contiene la estructura de capas 1. Mediante el tratamiento térmico se provoca una transformación reactiva del precursor Cu-In-Ga/S/Cu-In-Ga formando el semiconductor compuesto pentanario Cu(In,Ga)(S,Se)₂, que configura el absorbedor 2.

El procesado del precursor Cu-In-Ga/S/Cu-In-Ga que contiene S en la atmósfera que contiene Se posibilita un proceso de intercambio de S y Se entre la segunda capa precursora 6 y la fase gaseosa. De este modo se puede influir de forma dirigida en el contenido de azufre del semiconductor compuesto Cu(In,Ga)(S,Se)₂ formado durante el proceso de formación de capas.

Por ejemplo, en una configuración especial del procedimiento en una segunda fase (posterior) se puede suministrar como gas de proceso gas de Se y/o gas de H₂Se (u otro gas que contiene Se) y en una primera fase de proceso (anterior) un gas inerte (p. ej. nitrógeno (N₂) o argón (Ar)). Por ejemplo, no obstante no obligatorio, el gas de Se y/o gas de H₂Se se podría suministrar sólo en una segunda mitad del intervalo de tiempo del tratamiento térmico. Mediante el suministro del gas de H₂Se y/o gas de Se se genera un perfil de azufre mediante incorporación de Se y procesos de difusión siguientes, de modo que la relación S/(Se+S) es mínima en la superficie 9 y aumenta hacia la interfaz 10.

En la figura 4B a la izquierda está representada la estructura de capas 1 con absorbedor terminado 2, en el medio el perfil de profundidad de galio resultante a lo largo de la dirección z a lo largo del absorbedor 2 y a la derecha el perfil de profundidad de azufre resultante.

Ejemplo de realización 4

En la figura 5A se ilustra otro método para la fabricación del absorbedor 2 hecho de un semiconductor compuesto pentanario Cu(In,Ga)(S,Se)₂. Para evitar repeticiones innecesarias, sólo se explican las diferencias respecto al

ejemplo de realización 2 y por lo demás se hace referencia a las realizaciones hechas allí.

En comparación al ejemplo de realización 2 no se parte de un precursor Cu-In-Ga/Se/Cu-In-Ga en el que la primera capa precursora 5.1 y la tercera capa precursora 5.2 contienen la misma estructura y las mismas cantidades de Cu, In y Ga.

- 5 En la figura 5A está representada una estructura de capas 1, en la que aproximadamente el 80% de la cantidad total de Cu, In, Ga está dispuesta en la primera capa precursora 5.1 y aproximadamente el 20% en la tercera capa precursora 5.2. Las relaciones de cantidad de Cu, In, Ga se ajustan a este respecto a través de los espesores de capa correspondientes. El tratamiento térmico se realiza, por ejemplo, en una atmósfera que contiene azufre, según está representado bajo el ejemplo de realización 2.
- 10 En la figura 5B está representado el perfil de profundidad de galio del absorbedor 2 resultante. El perfil de profundidad de galio muestra un máximo referido al contenido sumatorio de galio e indio en la interfaz 10 con el cuerpo 12 y en la superficie 9 del absorbedor 2. El mínimo del contenido de galio está desplazado hacia la superficie 9 del absorbedor 2 y se sitúa en aproximadamente el 20% del espesor de absorbedor.

Ejemplo de realización 5

- 15 La figura 6 muestra un ejemplo de realización de una célula solar de capas delgadas 20 según la invención. La célula solar de capas delgadas 20 presenta un sustrato 3, que está hecho por ejemplo de una placa de vidrio de cal y sosa de espesor 2,1 mm. Sobre el sustrato 3 está dispuesta una capa de bloqueo de difusión 3.1, que impide la difusión de sodio del sustrato 3 a las capas semiconductoras de la célula solar de capas delgadas 20. La capa de bloqueo de difusión 3.1 se compone por ejemplo de una capa de nitruro de silicio de 100 nm de espesor.

- 20 Sobre la capa de bloqueo de difusión 3.1 está dispuesta una capa de electrodo posterior 4. La capa de electrodo posterior 4 contiene, por ejemplo, una capa de molibdeno de 450 nm de espesor. En un perfeccionamiento ventajoso de la célula solar de capas delgadas 20 según la invención, la capa de electrodo posterior 4 puede ser un sistema multicapa, en donde por ejemplo entre dos capas individuales de molibdeno está dispuesta una capa de nitruro de titanio.

- 25 Sobre la capa de electrodo posterior 4 está dispuesta una capa de transición de electrodo posterior 4.1, que contiene molibdeno y - según el absorbedor 2 - azufre y/o selenio. La capa de transición de electrodo posterior 4.1 tiene por ejemplo un espesor de 50 nm hasta 500 nm.

- 30 Sobre la capa de transición de electrodo posterior 4.1 está dispuesto un absorbedor 2 según la invención. El absorbedor 2 está hecho de un semiconductor compuesto cuaternario Cu(In,Ga)Se₂, un semiconductor compuesto cuaternario Cu(In,Ga)S₂ o un semiconductor conductor pentanario Cu(In,Ga)(S,Se)₂. El espesor de capa del absorbedor 2 es por ejemplo de 1 μm hasta 2 μm. El absorbedor 2 tiene una banda prohibida de como mínimo 1.0 eV. El absorbedor 2 presenta una interfaz 10 con el cuerpo 12, que se compone de sustrato 3, capa de bloqueo de difusión 3.1, capa de electrodo posterior 4 y capa de transición de electrodo posterior 4.1.

- 35 La figura 7 muestra un ejemplo de realización de las etapas del procedimiento según la invención para la fabricación del absorbedor 2 mediante un diagrama de flujo. La fabricación del absorbedor se realiza, por ejemplo, mediante las siguientes etapas del proceso:

- 40 En una primera etapa se deposita la primera capa precursora 5.1 de Cu, In y Ga sobre la capa de transición de electrodo posterior 4.1. Para ello se deposita, por ejemplo, cobre y galio de un blanco con una fracción atómica del 85% de Cu y 25% de Galio e indio de un blanco de indio mediante pulverización catódica. El blanco de cobre-galio y el blanco de indio tienen, por ejemplo, una pureza elevada de más del 99,99% (≥ 4N).

La primera capa precursora 5.1 tiene, por ejemplo, un espesor de capa de aproximadamente 400 nm, lo que se corresponde con una ocupación de masa global de Cu, In y Ga de aproximadamente 0,2 mg/cm² hasta 0,25 mg/cm². Ésta se aplica por ejemplo mediante tres capas dobles Cu/Ga e In.

- 45 A continuación la cantidad de selenio deseada se deposita en la segunda capa precursora 6 sobre la primera capa precursora 5.1. El espesor de capa de la segunda capa precursora 6 es por ejemplo de 1000 nm hasta 1500 nm de selenio.

A continuación la tercera capa precursora 5.2 se deposita sobre la segunda capa precursora 6. La tercera capa precursora 5.2 contiene por ejemplo una capa doble de Cu/Ga e In o una capa doble de In y Cu/Ga.

- 50 Durante el depósito de las capas precursoras 5.1, 6, 5.2 se puede realizar una adición de dopante de por ejemplo sodio.

En una segunda etapa las capas precursoras 5.1, 6, 5.2 se transforman mediante calentamiento rápido a temperaturas alrededor de 500 °C en un semiconductor compuesto con estructura de calcopirita. El tratamiento térmico se puede realizar, por ejemplo, en una atmósfera que contiene un calcógeno y en particular en una atmósfera que contiene azufre (por ejemplo mediante adición de H₂S o gas de S). El semiconductor compuesto

originado forma el absorbedor 2 de la célula solar de capas delgadas 20.

El absorbedor 2 según la invención presenta a este respecto un perfil de profundidad de galio definido, que está configurado de modo que el contenido de galio en la superficie 9 tiene un primer máximo, disminuye hacia la interfaz 10 hasta un valor mínimo y a continuación aumenta de nuevo, y en la interfaz 10 tiene un segundo valor máximo.

5 Sobre la superficie 9 del absorbedor 2 está dispuesta una capa tampón 14. La capa tampón 14 contiene, por ejemplo, una capa de sulfuro de indio y una capa de óxido de zinc dotada de forma intrínseca. Sobre la capa tampón 14 está dispuesta una capa de electrodo frontal 15, por ejemplo de óxido de zinc dotada de aluminio. El espesor de la capa de electrodo frontal 15 es por ejemplo de 1200 nm.

10 La figura 8 muestra perfiles de profundidad de galio e indio medidos mediante espectrometría de masas de ion secundario por tiempo de vuelo (ToF-SIMS) de tres absorbedores 2 preparados distintos. La figura 8 i) y figura 8 ii) muestran ejemplos de comparación y la figura 8 iii) un ejemplo según la invención.

15 Los absorbedores 2 examinados se han depositado sobre una capa de electrodo posterior 4. Las capas precursoras metálicas se han pulverizado por capas de un blanco de cobre-galio y un blanco de indio. La capa precursora que contiene un calcógeno se ha fabricado mediante vaporización térmica de selenio. Las capas precursoras no se han dotado con sodio. El tratamiento térmico para la configuración del semiconductor compuesto se realizó sin adición de azufre en la cámara de proceso.

En la tabla 1 está representado un resumen de los precursores, que se han depositado, procesado y a continuación caracterizado.

Tabla 1

	1ª capa precursora	2ª capa precursora	3ª capa precursora
Ejemplo comparativo 1	Cu/In/Ga (100%)	Se	-
Ejemplo comparativo 2	Se	Cu/In/Ga (100%)	-
Ejemplo según la reivindicación	Cu/In/Ga (50%)	Se	Cu/In/Ga (50%)

20 En el ejemplo de comparación 1 se ha examinado en el precursor Cu/In/Ga-Se, en el ejemplo de comparación 2 un precursor de Se-C/In/Ga y en el ejemplo un precursor Cu/In/Ga-Se-Cu/In/Ga según la invención. En el precursor Cu/In/Ga-Se-Cu/In/Ga según la invención, el espesor de capa de una capa precursora de Cu/In/Ga es aproximadamente la mitad de grande que en las capas del Cu/In/Ga de los ejemplos de comparación. Por consiguiente se pudieron asegurar las mismas relaciones de cantidad de los componentes de metal en el semiconductor compuesto.

25 Los resultados de un análisis TOF-SIMS de las capas de absorbedor así preparadas están representados en la figura 8 i)-iii): En la figura 8 i)-iii) está representado en el eje horizontal respectivamente la profundidad de pulverización catódica de forma normalizada respecto al espesor del absorbedor 2, en donde el análisis comienza en la superficie 9 del absorbedor 2. El absorbedor 2 se corresponde con el rango 0 a 1 en el eje horizontal y la capa de electrodo posterior 4 con el rango con valores > 1. En el eje vertical está representada la intensidad de la tasa de galio o indio.

30 La figura 8 i) muestra el análisis de perfil de profundidad con TOF-SIMS para el ejemplo de comparación 1 según el estado de la técnica, en donde el absorbedor 2 se ha fabricado partiendo de un precursor Cu/In/Ga-Se. El análisis de perfil de profundidad muestra un mínimo en el contenido de galio en la superficie 9 del absorbedor 2 (profundidad de pulverización catódica = 0). Con profundidad de pulverización catódica creciente aumenta el contenido de galio y alcanza su máximo con una profundidad de pulverización catódica de 1, lo que se corresponde con la interfaz 10 con el electrodo posterior 4. Simultáneamente el contenido de indio en la superficie 9 del absorbedor 2 (profundidad de pulverización catódica = 0) muestra un máximo. Con profundidad de pulverización catódica creciente, el contenido de indio disminuye y alcanza un mínimo en una profundidad de pulverización catódica de 1, lo que se corresponde aproximadamente con la interfaz 10 hacia el electrodo posterior 4.

35 La figura 8 ii) muestra el análisis de perfil de profundidad con TOF-SIMS para el ejemplo de comparación 2, en donde el absorbedor 2 se ha fabricado partiendo de un precursor de Se-Cu/In/Ga. El análisis del perfil de profundidad muestra un máximo en el contenido de galio en la superficie 9 del absorbedor 2 (profundidad de pulverización catódica = 0). Con profundidad de pulverización catódica creciente baja el contenido de galio y alcanza su mínimo en una profundidad de pulverización catódica de 1, lo que se corresponde con la interfaz 10 con el electrodo posterior 4. Simultáneamente el contenido de indio en la superficie 9 del absorbedor 2 (profundidad de pulverización catódica = 0) muestra un mínimo. Con profundidad de pulverización catódica creciente aumenta el

contenido de indio y alcanza un máximo con una profundidad de pulverización catódica de 1, lo que se corresponde con la interfaz 10 con el electrodo posterior 4.

La figura 8 iii) muestra el análisis de perfil de profundidad con TOF-SIMS para el ejemplo según la invención, en donde el absorbedor 2 se ha fabricado partiendo de un precursor Cu/In/Ga-Se-Cu/In/Ga. El análisis del perfil de profundidad muestra un máximo en el contenido de galio en la superficie 9 del absorbedor 2 (profundidad de pulverización catódica = 0). Con profundidad de pulverización catódica creciente disminuye el contenido de galio y alcanza un mínimo con profundidades de pulverización catódica que se corresponden aproximadamente con la mitad del espesor del absorbedor 2. A continuación el contenido de galio aumenta de nuevo y alcanza un segundo máximo con una profundidad de pulverizado de aproximadamente 1, lo que se corresponde aproximadamente con la interfaz 10 con el electrodo posterior 4. Simultáneamente el contenido de indio en la superficie 9 del absorbedor 2 (profundidad de pulverización catódica = 0) muestra un mínimo. Con profundidad de pulverización catódica creciente aumenta el contenido de indio y alcanza un máximo con profundidades de pulverización catódica que se corresponden aproximadamente con la mitad del espesor del absorbedor 2. Para mayores profundidades de pulverización catódica disminuye de nuevo el contenido de indio y alcanza un mínimo con una profundidad de pulverización catódica de 1, lo que se corresponde con la interfaz 10 con el electrodo posterior 4.

La estructura de capas según la invención del precursor Cu/In/Ga-Se-Cu/In/Ga conduce por consiguiente al perfil doble de galio deseado con un máximo de galio en la superficie 9 y en la interfaz 10 del absorbedor 2.

La configuración del perfil doble de galio según la invención se puede entender en el marco del modelo siguiente: el galio es respecto al selenio claramente más portador de reacción que por ejemplo cobre o indio. En el caso de un precursor Cu/In/Ga-Se-Cu/In/Ga, en el proceso de tratamiento térmico reacciona el selenio líquido con los componentes Cu, In y Ga formando selenuro binario. Esta reacción comienza en el precursor de Cu/In/Ga-Se-Cu/In/Ga de la segunda capa precursora de precursor 6 que contiene selenio y se continúa hacia abajo en la primera capa precursora 5.1 y hacia arriba en la tercera capa precursora 5.2. Debido a las diferencias existentes en la cinética de selenización de los metales Cu, In, Ga se produce un enriquecimiento de las aleaciones metálicas que contienen Ga en los lados opuestos al selenio. No tiene lugar una interdifusión completa de galio y permanece un semiconductor compuesto con una zona central rica en indio y máximos en contenido de galio en la superficie 9 y la interfaz 10.

Con la presente invención es posible por consiguiente por primera vez ajustar un perfil doble de galio con un máximo de galio en el lado superior y el lado inferior de un absorbedor con ayuda de un proceso de dos etapas a partir del depósito de capas y tratamiento térmico (RTP). Esto se puede combinar con un perfil de azufre, ajustado por ejemplo mediante suministro de H₂S durante el proceso de tratamiento térmico. El desarrollo de la banda prohibida optimizado mediante el perfil doble de galio y adicionalmente por el perfil de azufre en el absorbedor 2 conduce a una tensión de circuito abierto elevada en combinación con una intensidad de corriente de cortocircuito elevada. Ambas cosas conducen a un aumento del rendimiento de la célula solar de capas delgadas. Asimismo el coeficiente de temperatura de la célula solar de capas delgadas se reduce ventajosamente.

Esto fue inesperado y sorprendente para el especialista.

Lista de referencias

- 1 Estructura de capas
- 2 Semiconductor compuesto, absorbedor
- 3 Sustrato
- 3.1 Capa de bloqueo de difusión
- 4 Capa de electrodo posterior
- 4.1 Capa de transición de electrodo posterior
- 5.1 Primera capa precursora
- 5.2 Tercera capa precursora
- 6 Segunda capa precursora
- 7 Estructura de capas
- 8 Flecha
- 9 Superficie
- 10 interfaz

- 11 Pila de capas precursoras
- 12 Cuerpo
- 13 Cámara de proceso
- 14 Capa tampón
- 5 15 Capa de electrodo frontal
- 20 Célula solar de capas delgadas
- z Espesor de capa

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un semiconductor compuesto (2), que comprende las siguientes etapas:

5 - generación al menos de una pila de capas precursoras (11), que se compone de una primera capa precursora (5.1), una segunda capa precursora (6) y una tercera capa precursora (5.2), en donde en una primera etapa se fabrica la primera capa precursora (5.1) mediante depósito de los metales cobre, indio y galio sobre un cuerpo (12), y en una segunda etapa se fabrica la segunda capa precursora (6) mediante depósito al menos de un calcógeno, seleccionado entre azufre y selenio, sobre la primera capa precursora (5.1), y en una tercera etapa se fabrica la tercera capa precursora (5.2) mediante depósito de los metales cobre, indio y galio sobre la segunda capa precursora (6);

10 - tratamiento térmico de la al menos una pila de capas precursoras (11) en una cámara de proceso (13), de manera que los metales de la primera capa precursora (5.1), el al menos un calcógeno de la segunda capa precursora (6) y los metales de la tercera capa precursora (5.2) se transforman de manera reactiva formando el semiconductor compuesto (2).

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que al menos un gas de proceso se suministra al menos temporalmente en la cámara de proceso (13) durante el tratamiento térmico de la al menos una pila de capas precursoras (11) y en el gas de proceso está contenido al menos un calcógeno, seleccionado entre azufre y selenio, y/o al menos un compuesto que contiene un calcógeno, seleccionado entre un compuesto que contiene azufre y un compuesto que contiene selenio.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que

20 - la primera capa precursora (5.1) y/o la tercera capa precursora (5.2) se depositan mediante pulverización catódica de una o varias capas individuales de un blanco de aleación de cobre-galio y un blanco de indio o de un blanco de aleación de cobre-indio y un blanco de aleación de cobre-galio o de un blanco de aleación de cobre-galio-indio, y/o

25 - la segunda capa precursora (6) se deposita a partir de capas individuales de los calcógenos azufre y/o selenio.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que una cuarta capa precursora se deposita sobre la tercera capa precursora (5.2), y la cuarta capa precursora contiene al menos un calcógeno, seleccionado entre azufre y selenio, y la cuarta capa precursora es más delgada que la tercera capa precursora (5.2).

30 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la pila de capas precursoras (11) se deposita varias veces sucesivamente.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el perfil de profundidad de galio desde una superficie (9) del semiconductor compuesto (2) hacia una interfaz (10) con el cuerpo (12) se configura de modo que el contenido de galio en la superficie (9) tiene un primer valor máximo, disminuye hacia la interfaz (10) hasta un valor mínimo y a continuación aumenta de nuevo, y en la interfaz (10) tiene un segundo valor máximo.

35 7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el perfil de profundidad de galio se configura de modo que la modificación absoluta en el contenido de galio es al menos del 20% al menos sobre una zona parcial del perfil de profundidad.

40 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que para la fabricación de un semiconductor compuesto cuaternario (2), seleccionado entre $Cu(In, Ga)Se_2$ y $Cu(In,Ga)S_2$, la segunda capa precursora (6) se fabrica mediante depósito de un calcógeno, seleccionado entre azufre y selenio, sobre la primera capa precursora (5.1), en donde en el al menos un gas de proceso suministrado al menos temporalmente durante el tratamiento térmico está contenido el mismo calcógeno, seleccionado entre azufre y selenio, que en la segunda capa precursora (6) y/o un compuesto que contiene un calcógeno, seleccionado entre un compuesto que contiene azufre y un compuesto que contiene selenio, con el mismo calcógeno que en la segunda capa precursora (6).

45 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que para la fabricación de un semiconductor compuesto pentanario $Cu(In, Ga)(S,Se)_2$, en el que

50 - la segunda capa precursora (6) se fabrica mediante depósito de un calcógeno, seleccionado entre azufre y selenio, sobre la primera capa precursora (5.1), en donde en el al menos un gas de proceso suministrado al menos temporalmente durante el tratamiento térmico está contenido el respectivo otro calcógeno, seleccionado entre azufre y selenio, que en la segunda capa precursora (6) y/o un compuesto que contiene un calcógeno, seleccionado entre un compuesto que contiene azufre y un compuesto que contiene selenio, con el respectivo otro calcógeno que en la segunda capa precursora (6);

o

- la segunda capa precursora (6) se fabrica mediante depósito de los calcógenos azufre y selenio sobre la primera capa precursora (5.1), en donde en el al menos un gas de proceso suministrado al menos temporalmente durante el tratamiento térmico está contenido azufre y/o selenio y/o un compuesto que contiene azufre y/o un compuesto que contiene selenio.

5 **10.** Procedimiento según la reivindicación 9, en el que mediante el al menos un gas de proceso se configura un perfil de profundidad de azufre en el semiconductor compuesto pentanario (2) y se deposita cobre, indio y galio mediante pulverización catódica y selenio mediante vaporización.

11. Procedimiento según la reivindicación 9 o 10, en el que el perfil de profundidad de azufre desde una superficie (9) del semiconductor compuesto (2) hacia una interfaz (10) con el cuerpo (12) se configura de modo que

10 - el contenido de azufre en la superficie (9) tiene un valor máximo, disminuye hacia la interfaz (10) y en la interfaz (10) tiene un valor mínimo; o

- el contenido de azufre en la superficie (9) tiene un valor mínimo, aumenta hacia la interfaz (10) y en la interfaz (10) tiene un valor máximo; o

15 - el contenido de azufre en la superficie (9) tiene un primer valor máximo, disminuye hacia la interfaz (10) hasta un valor mínimo y a continuación aumenta de nuevo, y en la interfaz (10) tiene un segundo valor máximo; o

- el contenido de azufre en la superficie (9) tiene un primer valor mínimo, aumenta hacia la interfaz (10) hasta un valor máximo y a continuación disminuye de nuevo, y en la interfaz (10) tiene un segundo valor mínimo.

20 **12.** Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el perfil de profundidad de azufre se configura de modo que una modificación absoluta del contenido de azufre es al menos el 20% al menos sobre una zona parcial del perfil de profundidad.

25 **13.** Célula solar de capas delgadas (20) con un absorbedor (2) dispuesto sobre un cuerpo (12) de un semiconductor compuesto cuaternario $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, un semiconductor compuesto cuaternario $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ o un semiconductor compuesto pentanario $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, en donde el semiconductor compuesto (2) presenta un perfil de profundidad de galio definido desde una superficie (9) del semiconductor compuesto (2) hacia una interfaz (10) con el cuerpo (12), en donde el perfil de profundidad de galio está configurado de modo que el contenido de galio en la superficie (9) tiene un primer valor máximo, disminuye hacia la interfaz (10) hasta un valor mínimo y a continuación aumenta de nuevo, y en la superficie (10) tiene un segundo valor máximo.

30 **14.** Célula solar de capas delgadas (20) según la reivindicación 13, en donde el semiconductor compuesto (2) presenta un perfil de profundidad de azufre definido desde una superficie (9) del semiconductor compuesto (2) hacia una interfaz (10) con el cuerpo (12).

15. Célula solar de capas delgadas (20) según la reivindicación 14, en donde el perfil de profundidad de azufre está configurado de modo que

35 - el contenido de azufre en la superficie (9) tiene un valor máximo, disminuye hacia la interfaz (10) y en la interfaz (10) tiene un valor mínimo; o

- el contenido de azufre en la superficie (9) tiene un valor mínimo, aumenta hacia la interfaz (10) y en la interfaz (10) tiene un valor máximo; o

40 - el contenido de azufre en la superficie (9) tiene un primer valor máximo, disminuye hacia la interfaz (10) hasta un valor mínimo y a continuación aumenta de nuevo, y en la interfaz (10) tiene un segundo valor máximo; o

- el contenido de azufre en la superficie (9) tiene un primer valor mínimo, aumenta hacia la interfaz (10) hasta un valor máximo y a continuación disminuye de nuevo, y en la interfaz (10) tiene un segundo valor mínimo.

45 **16.** Uso del procedimiento para la fabricación de un semiconductor compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 12 para la fabricación de un absorbedor (2) de una célula solar de capas delgadas (20) o de un módulo solar de capas delgadas.

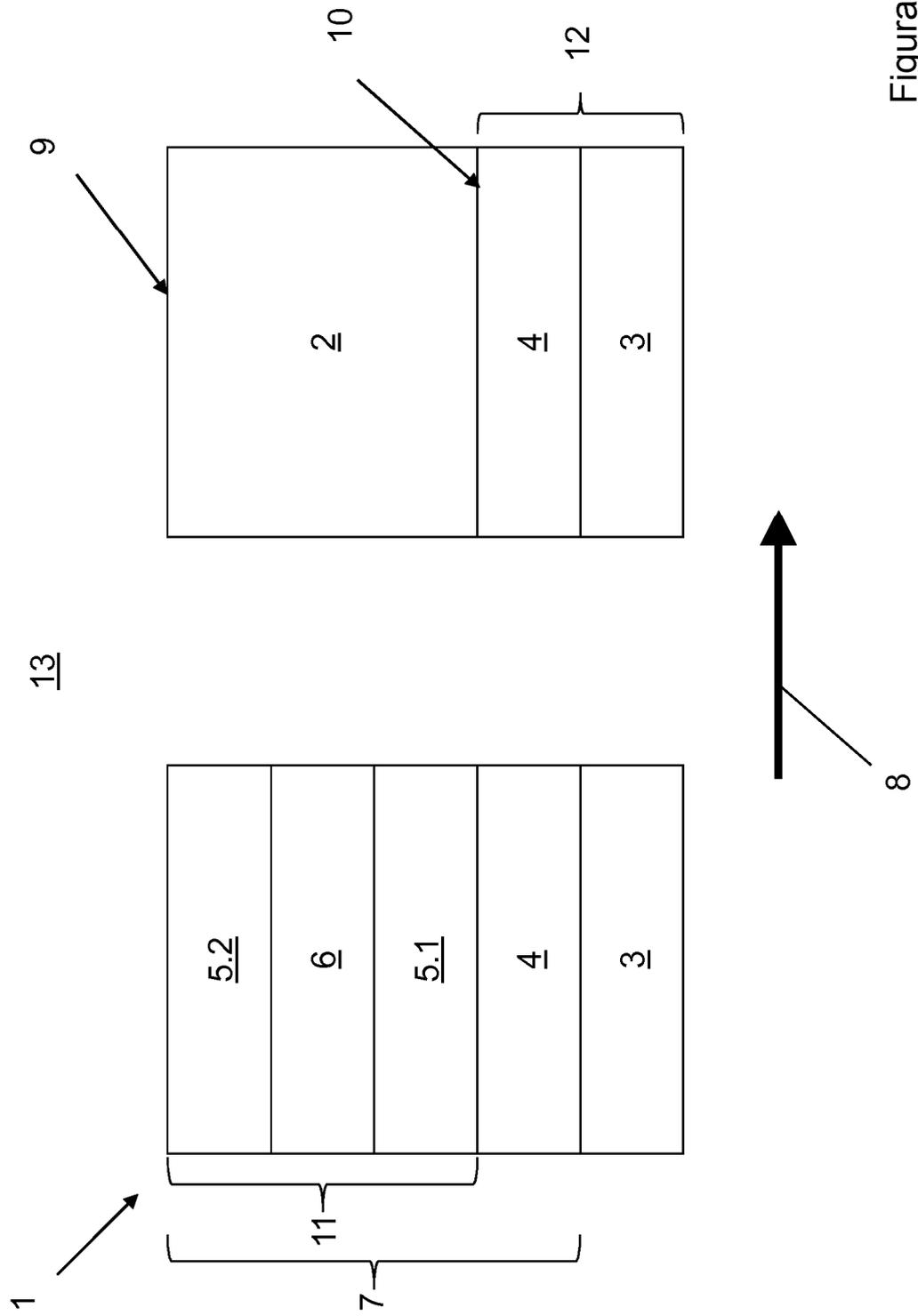


Figura 1

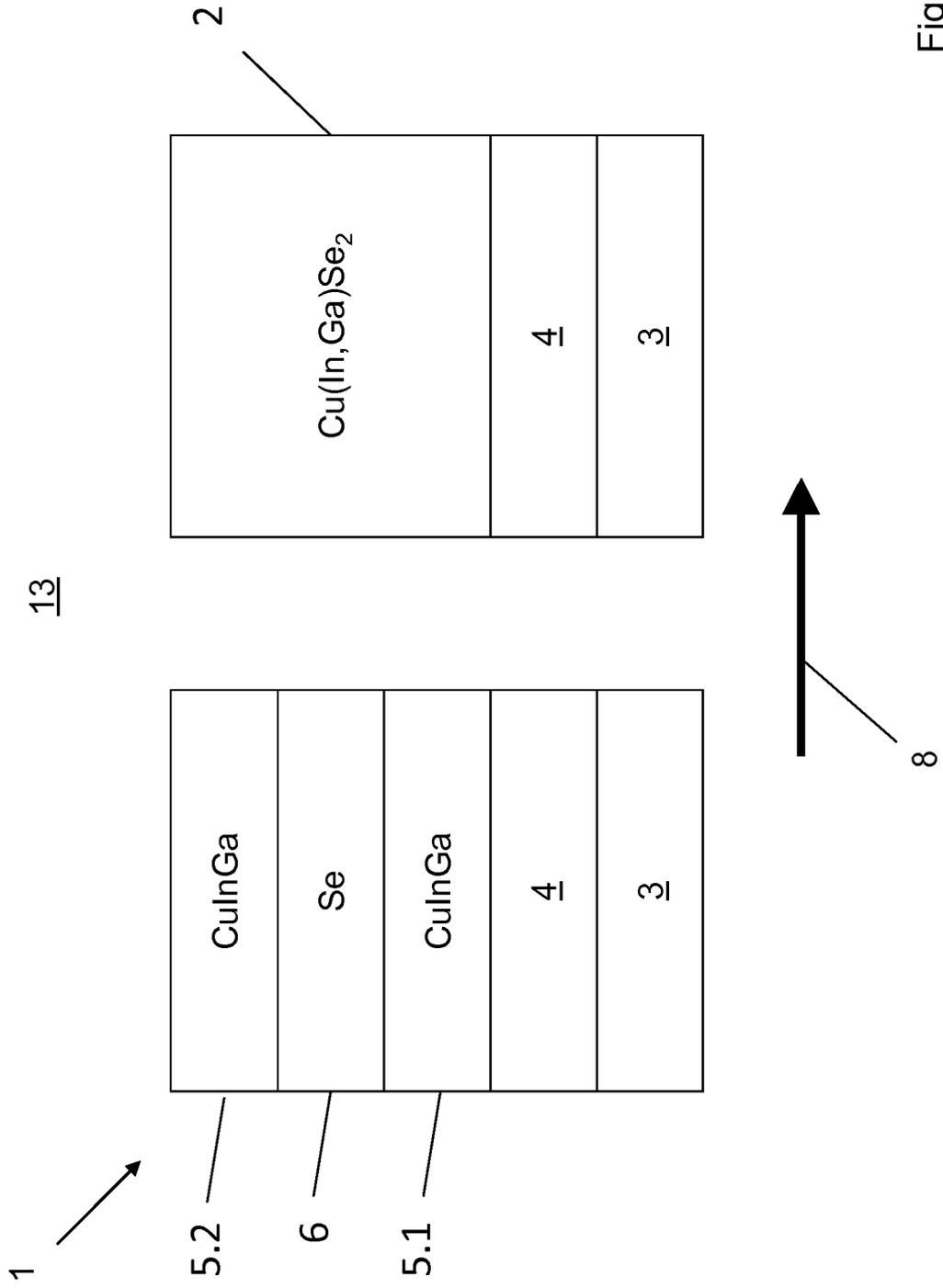


Figura 2A

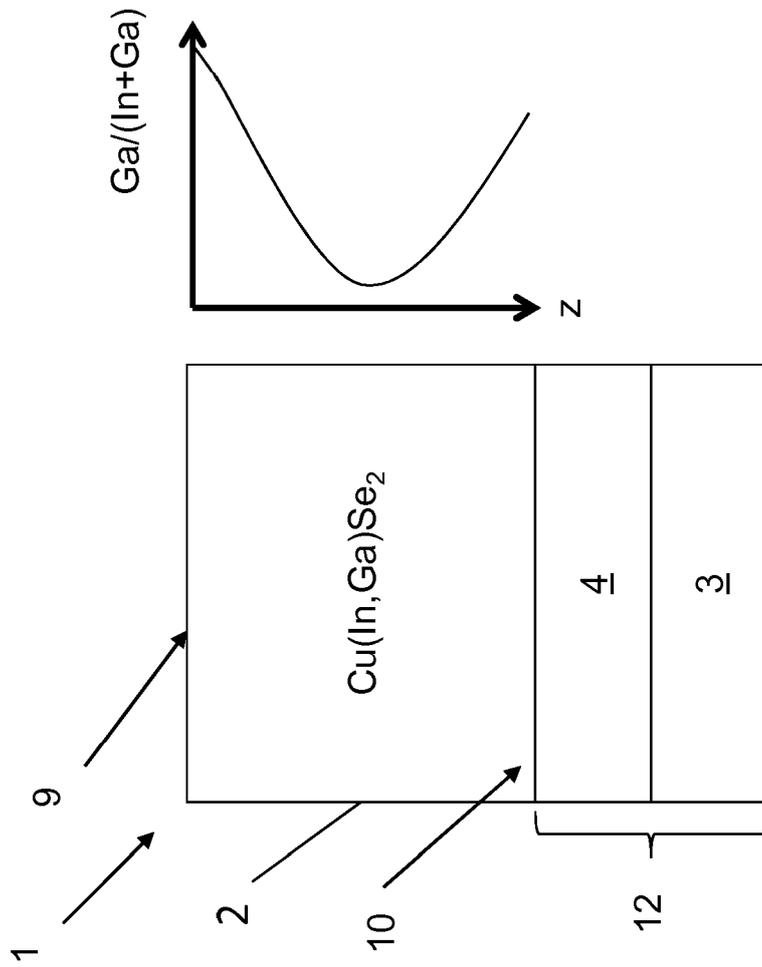


Figura 2B

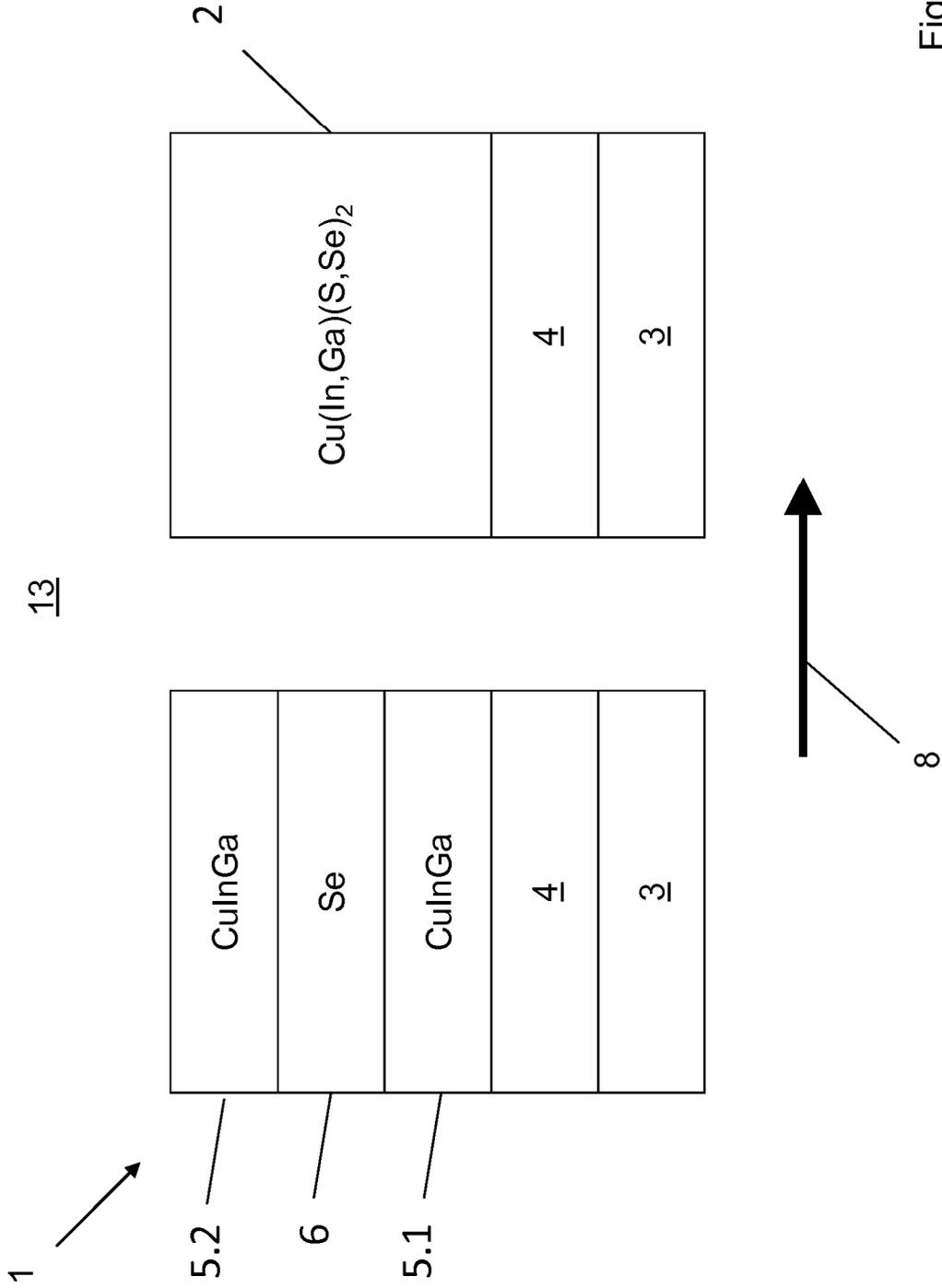


Figura 3A

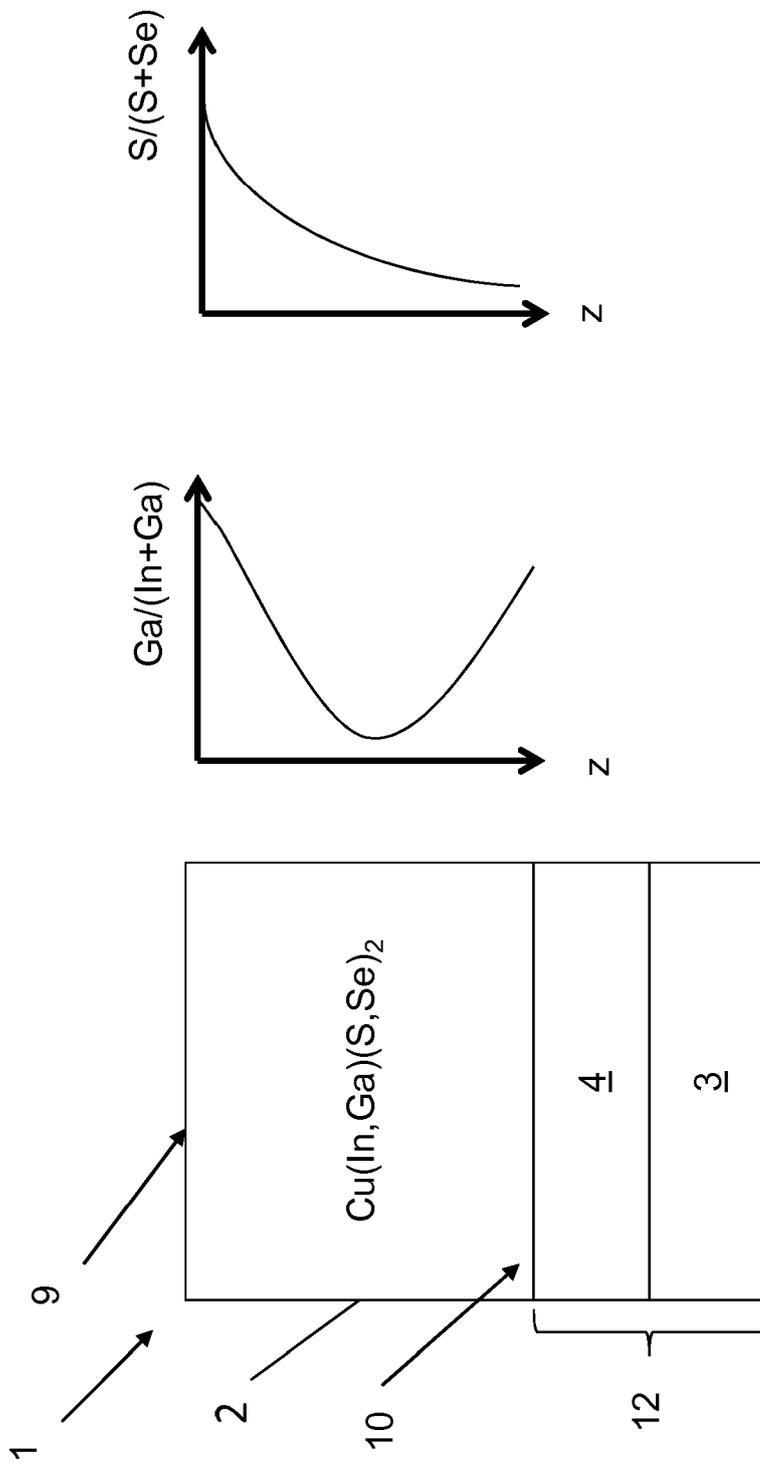


Figura 3B

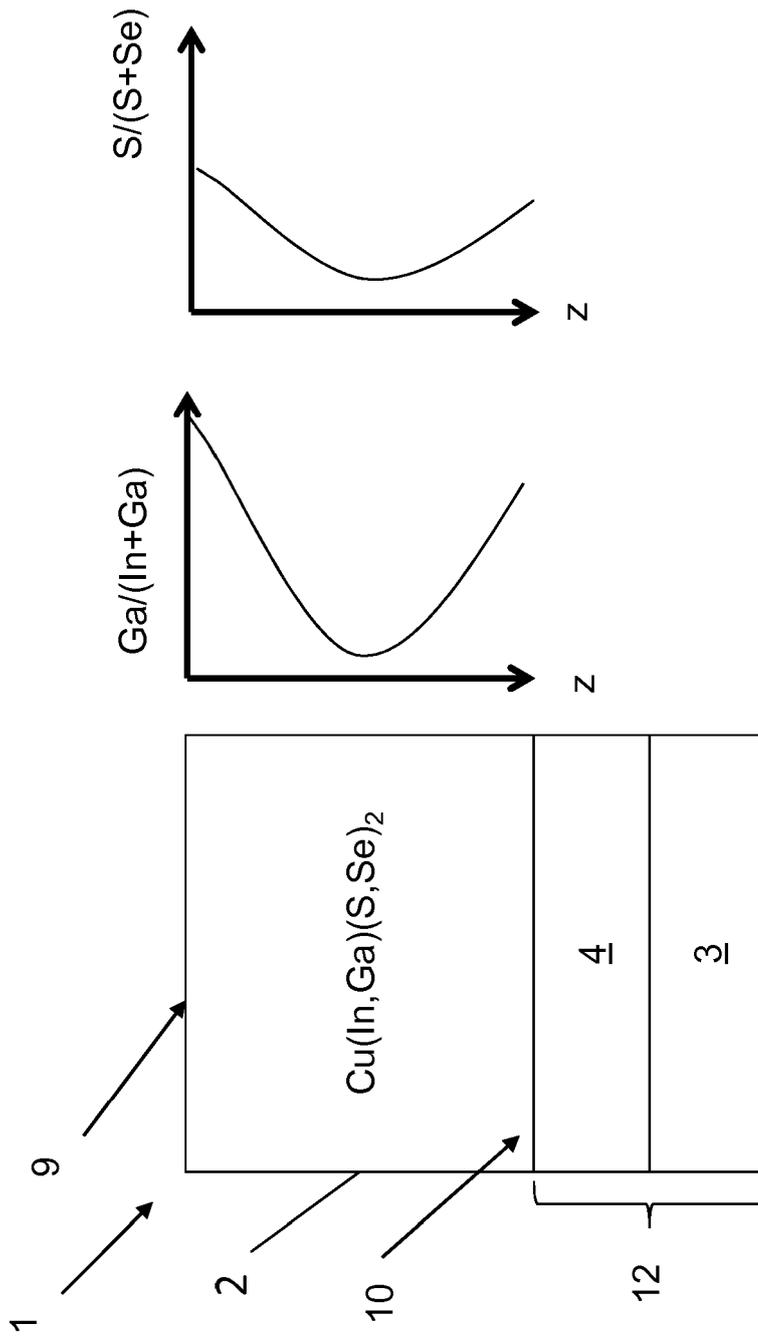


Figura 3C

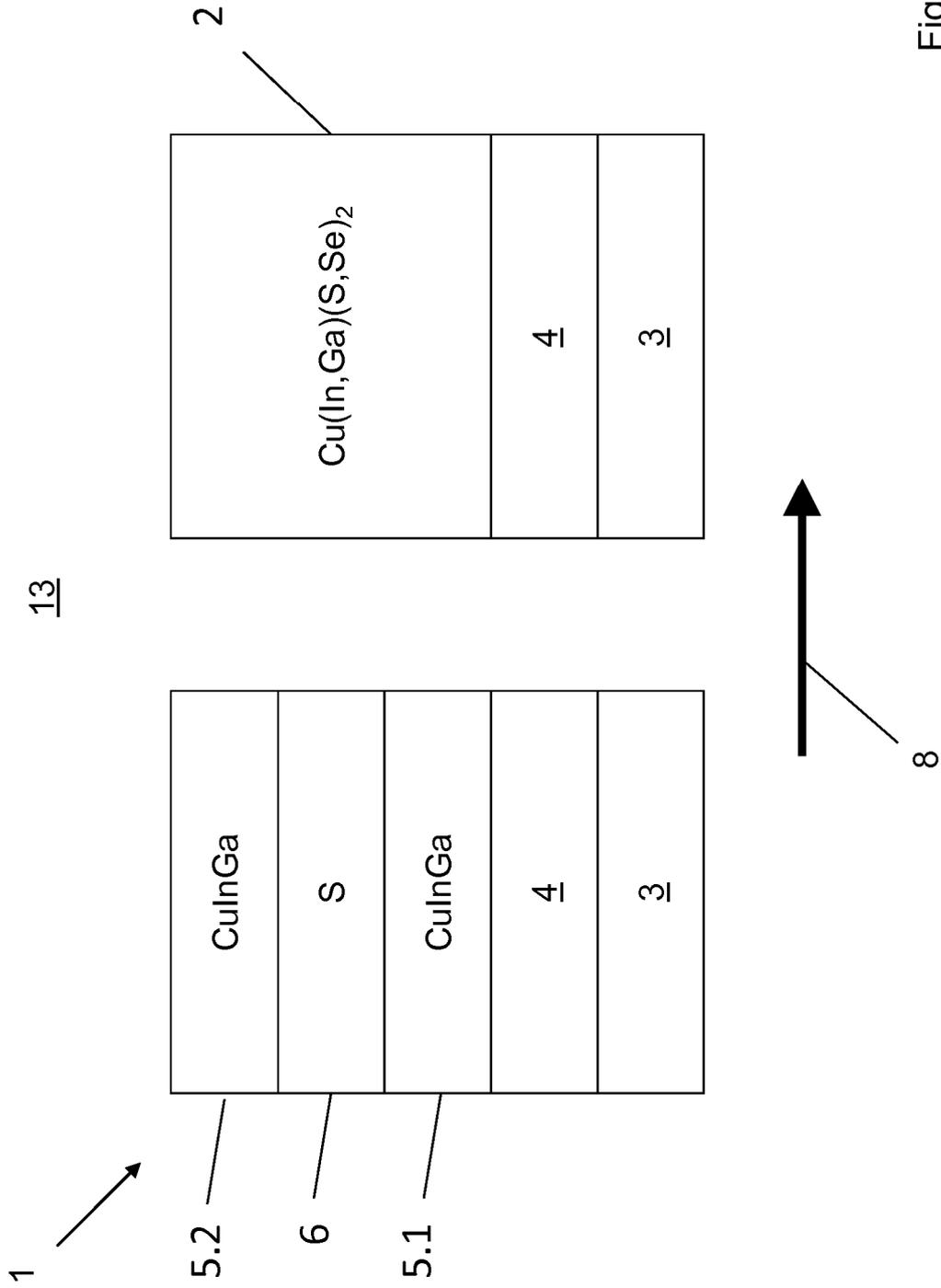


Figura 4A

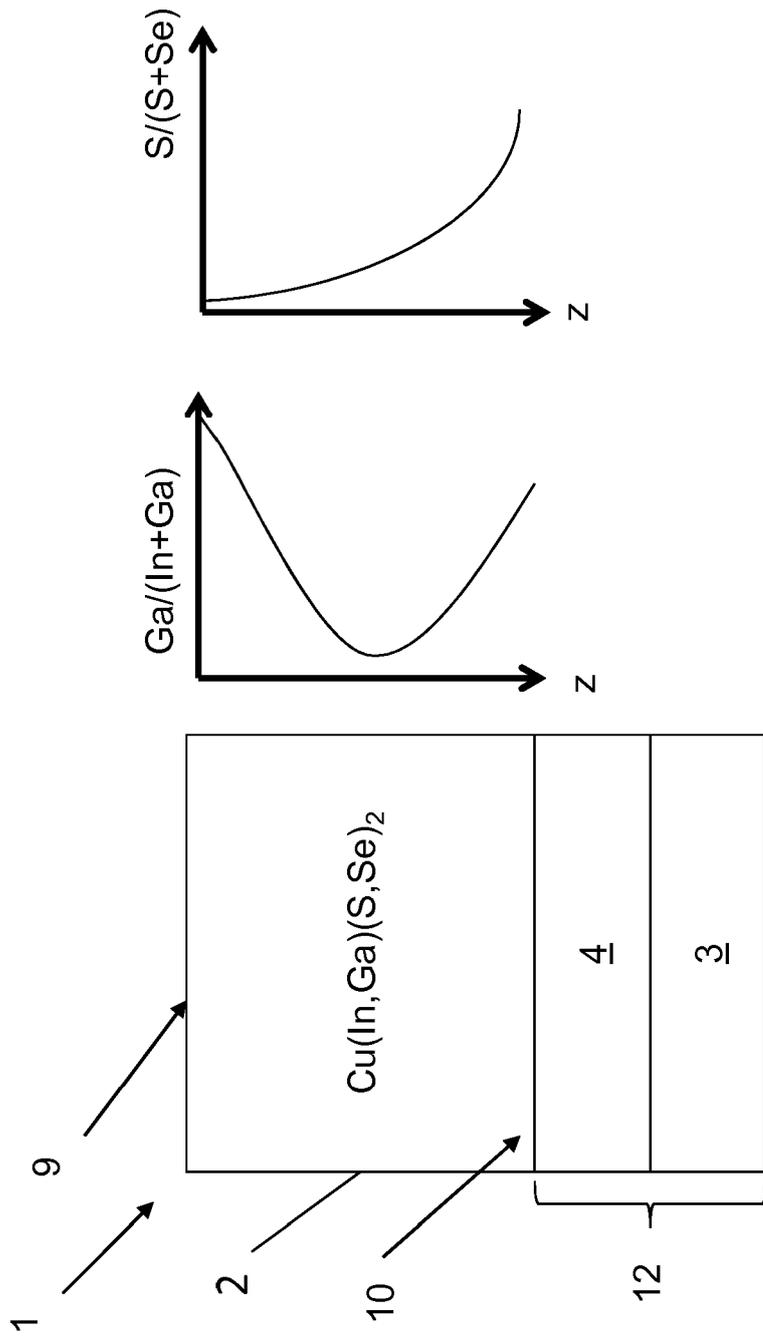


Figura 4B

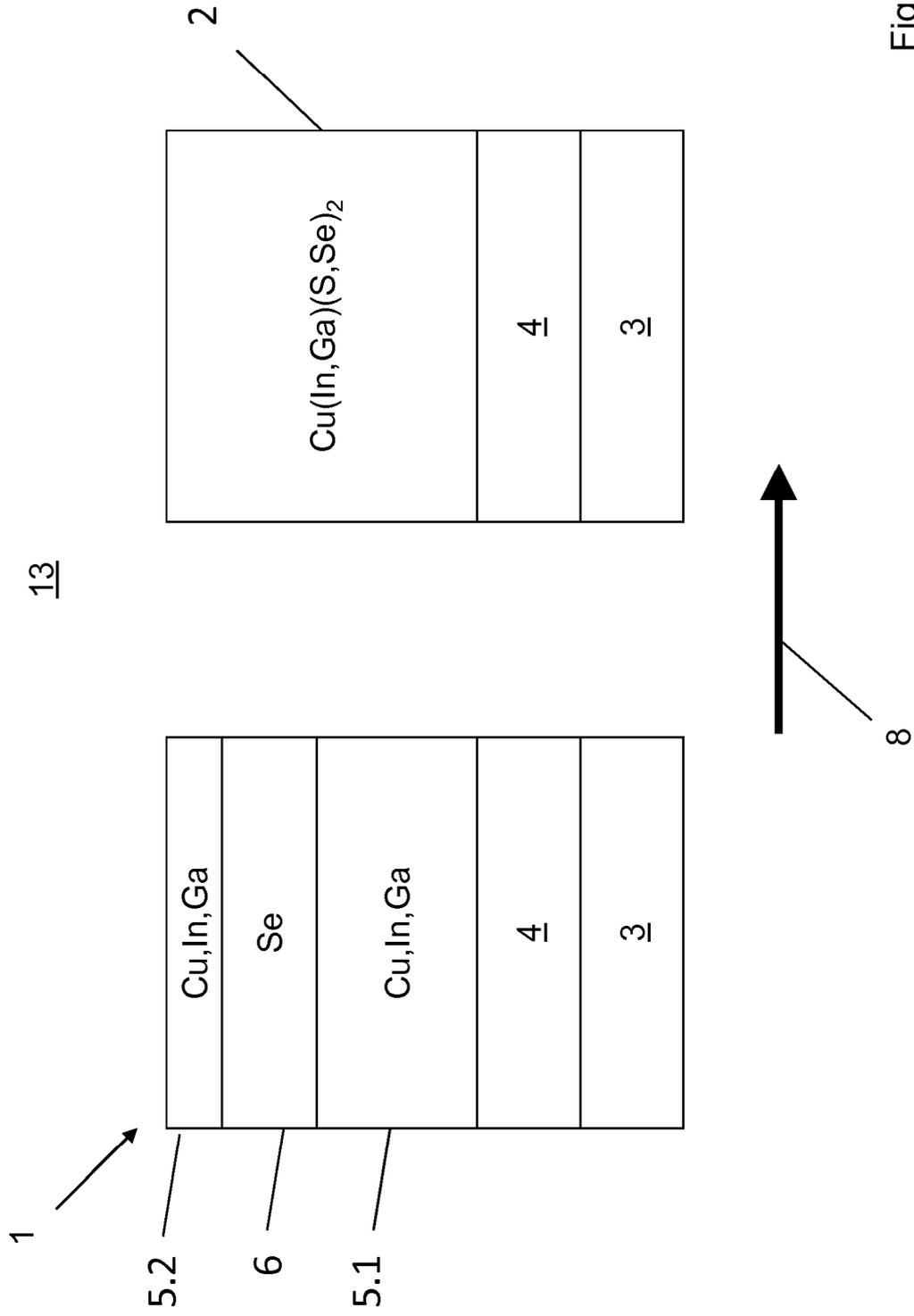


Figura 5A

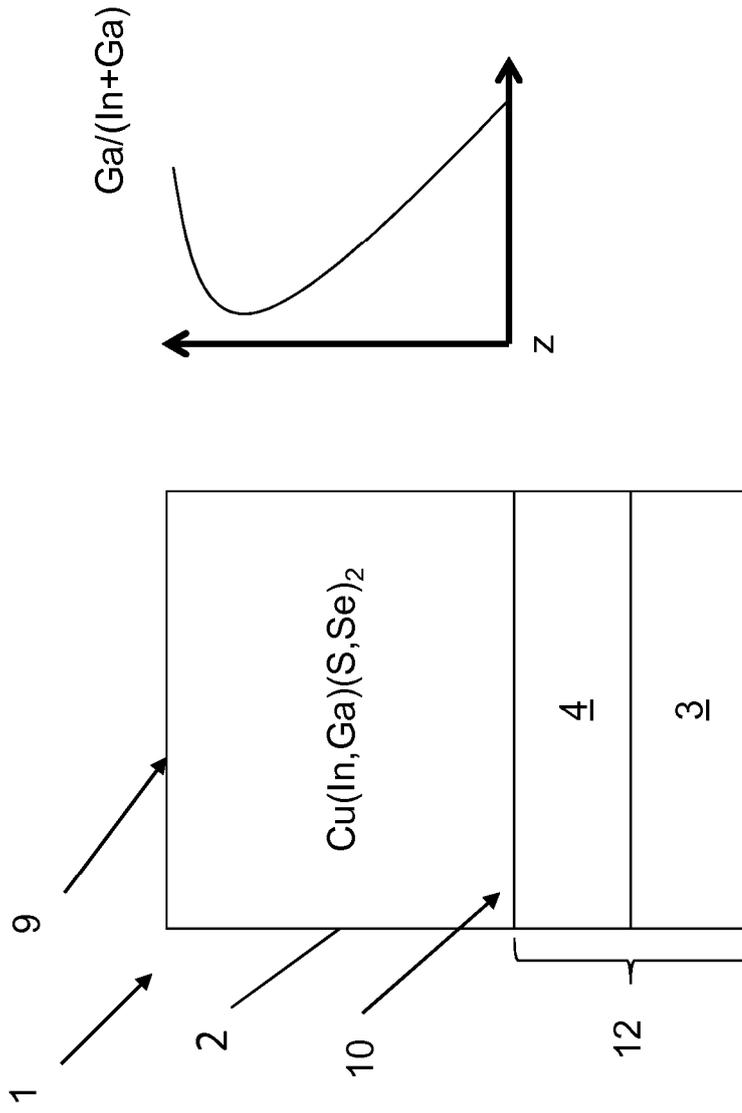


Figura 5B

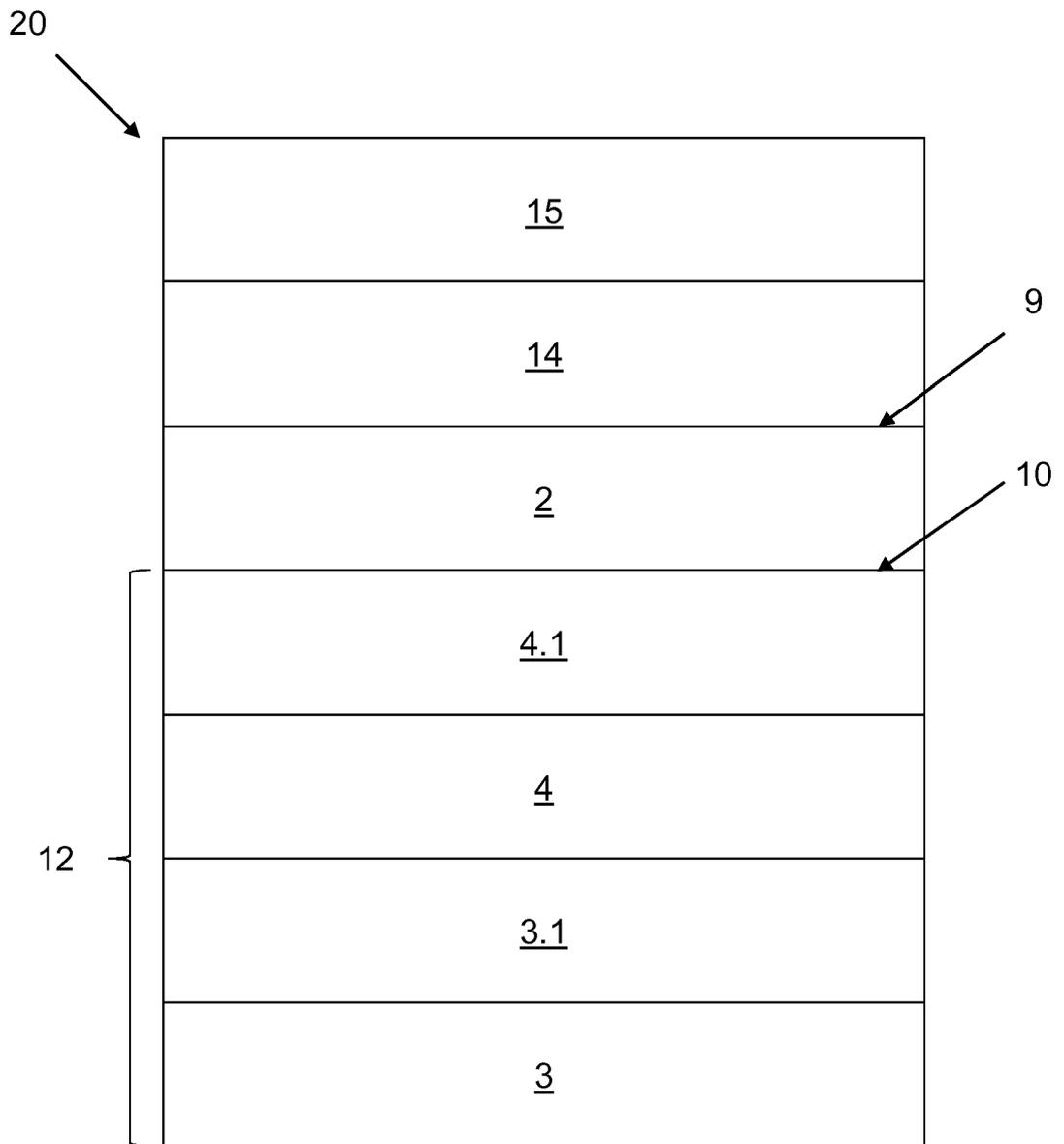


Figura 6

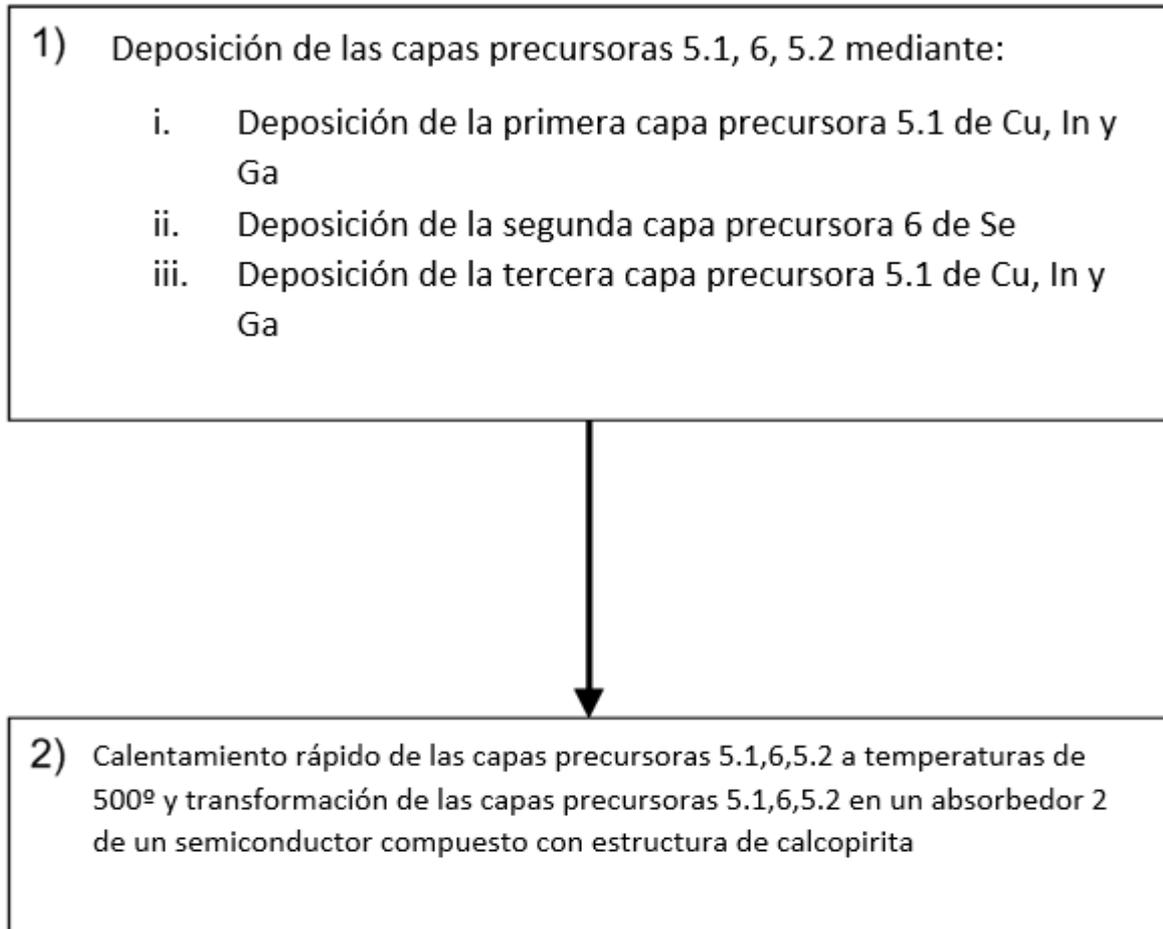
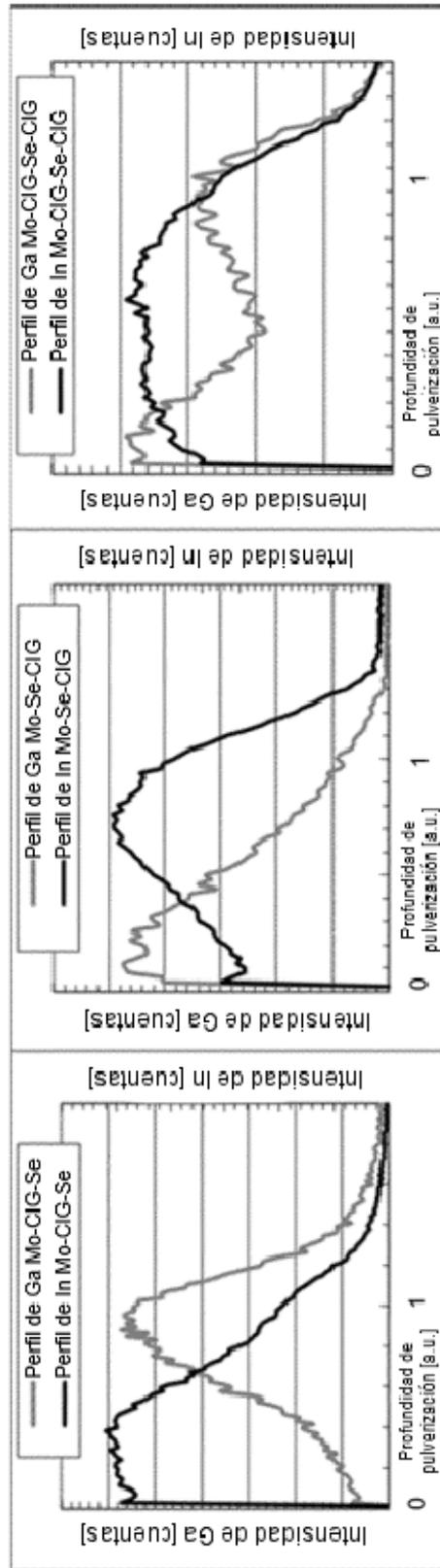


Figura 7



i) Ejemplo comparativo 1

ii) Ejemplo comparativo 2

iii) Ejemplo

Figura 8